Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

179. BAND, 4. HEFT

MIT 5 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 27. FEBRUAR 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 179 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Janauer, G. E., und J. Korkisch, Mikrobestimmung von Vanadium und Nickel in Rohölen und Rohölprodukten 241

Maurice, M. J., und S. M. Ploeger, UV-Spektrophotometrische Bestimmung von Spuren Blei, Eisen und Kupfer in Zinksulfat. Mit 4 Textabbildungen 246

Ströhl, G., Sauerstoffbestimmung an Silberoberflächen. Mit 1 Textabbildung . . . 259

Shankaranarayana, M. L., and C. C. Patel, Jodimetric Estimation of Water-Soluble Dithiocarbamates 263

Görlich, P., Die richtige Fehlerberechnung und die Vertrauensgrenzen indirekter Analysen 266

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien in Zusammenarbeit mit dem Labor für Verarbeitung der Österr. Mineralölverwaltung A.G.

Mikrobestimmung von Vanadium und Nickel in Rohölen und Rohölprodukten

Von

G. E. Janauer und J. Korkisch*

(Eingegangen am 29. Oktober 1960)

Es gibt wohl eine große Anzahl von Arbeiten über die Bestimmung kleinster Mengen Vanadium und Nickel in Erdölprodukten[1,2,6,13–15,17], doch werden die Einfachheit der Abtrennung der störenden Fremdionen sowie die Empfindlichkeit der Endbestimmung der vorliegenden Methode nur von wenigen erreicht. Die Störionen werden hier mittels Anionenaustausches in einer einzigen Säulenoperation bequem eliminiert, so daß die eigentliche Arbeitszeit (die Säulenoperation läuft ja von selbst ab) auf Vorbereitung der Probe und Endbestimmung beschränkt bleibt. Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Zerstörung der organischen Substanz haben wir die Naßoxydation[3,4] gewählt, da diese verschiedene Fehler[3,6,14] vermeidet, die bei der Trockenveraschung auftreten können. Die Parallelbestimmungen nach Trockenveraschung ergaben fast durchweg niedrigere Resultate. Die Endbestimmung wird nach vorangegangener Ionenaustauschtrennung des Vanadiums und Nickels von Eisen, Kupfer und anderen gegebenenfalls vorhandenen Fremdionen spektrophotometrisch mit Solochrome Fast Grey (Vanadium)[8,10] bzw. Solochromrot ERS (Nickel)[5,12] in schwach saurer Lösung durchgeführt. Es lassen sich von beiden Elementen noch je 1 μg/10 ml Meßlösung mit relativ hoher Genauigkeit bestimmen. Wir haben die Methode auf Rohöle, Rückstände und Heizöle angewendet.

Experimentelles

Lösungen und Apparate

Stark basischer Anionenaustauscher Dowex 1×8, 100—200 mesh, Chloridform.

Farbstofflösungen. 0,035%ige wäßrige Lösungen von Solochrome Fast Grey und Solochromrot ERS.

Apparate. Die Ionenaustauschersäulen waren von dem Typ[11], der sich bei uns schon seit längerer Zeit bewährt hat. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell B in 1 cm-Küvetten durchgeführt.

* Herrn Prof. Dr. H. Wieseneder gewidmet.

Trennung des Vanadiums und Nickels von Eisen und anderen störenden Fremdionen mit dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex 1

Bei einer Versuchsreihe über das Verhalten einiger Ionen gegenüber Dowex 1 in gemischt wäßrig-organischen Lösungsmitteln zeigte sich, daß für Eisen, Uran, Kupfer und einige andere Ionen in Mischungen von Methanol-Salzsäure am stark basischen Anionenaustauscher Dowex 1 Adsorption der negativen Chloridkomplexe eintritt, während Vanadium, Nickel und Chrom nicht sorbiert werden. Durch Bestimmung von Verteilungskoeffizienten der in Frage kommenden Ionen in Lösungen verschiedener Methanol-Salzsäure-Mischungsverhältnisse und verschiedener

Tabelle 1

Lösungsgemisch Vol-%		Eingesetzte Mengen in µg				Wiedergefundene Mengen in µg			
6n Salzsäure	Methanol	V	Ni	Cu	Fe	V	Ni	Cu	Fe
20	80	10	10	10	10 000	10	10	5	0
15	85	10	10	10	10 000	10	10	2	0
10	90	10	10	10	10 000	10	10	0	0
10	90	10	10	100	10 000	10	12	2,5	0
10(12n)	90	10	10	10	10 000	10	14,3	5,7	0
5	95	10	10	10	10 000	10	9,5	0	0

Salzsäure-Normalitäten sowie durch eine Anzahl von Säulenoperationen, deren Ergebnisse teilweise in Tab. 1 wiedergegeben sind, wurde die für unseren Zweck günstigste Mischung mit 10 Vol-% 6 n Salzsäure und 90 Vol-% Methanol ermittelt.

Es gelingt so die Trennung des Vanadiums und Nickels von größeren Mengen Eisen und Uran (das aber in Ölprodukten bisher nur in Spuren aufgefunden wurde) und Kupfermengen, wie sie in Ölprodukten gewöhnlich auftreten[16,17]. Gegebenenfalls vorhandene kleine Mengen Molybdän, Wolfram und Kobalt werden ebenfalls auf der Säule zurückgehalten.

Das Eisen zeigt sich auf der Säule unten als gelbbraune Zone, die während der ganzen Säulenoperation unter den von uns angegebenen Bedingungen nicht über das erste Drittel der Harzfüllung hinaufwandert. Wären größere Mengen Kupfer vorhanden, so könnte man dies aus der grünlichen Färbung des Harzes erkennen und nötigenfalls die Säulenoperation mit dem Effluenten wiederholen. Ein anderer Weg wäre, in einem aliquoten Teil des Effluenten eine Kupferbestimmung nach irgendeiner Methode[7] durchzuführen und den in einem anderen Teil mit Solochromrot erhaltenen Wert für Nickel zu korrigieren, indem je Mikrogramm Kupfer 0,020 von dem für Nickel erhaltenen Extinktionswert abgezogen werden. Diese Korrektur wurde von uns mit einer Eichkurven-

schar bis zu 8 μg Kupfer als gültig festgestellt. Tatsächlich liegen aber die zu erwartenden Kupfermengen[16,17] praktisch immer innerhalb der Toleranzgrenze.

Die spektrophotometrischen Bestimmungen selbst sind schon in früherenArbeiten[5,8] genau beschrieben worden.

Arbeitsvorschrift

1. Naßveraschung. In einer Quarzschale (9—12 cm ⌀) mischt man 1—5 g Probe (genau gewogen) mit der 5fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure, bedeckt die Schale lose mit einem Uhrglas auf einem Glasdreieck und erhitzt mit einem Brenner unter gut ziehendem Abzug auf einem Asbestdrahtnetz, bis der Großteil der Schwefelsäure vertrieben und die Substanz verkohlt ist. Hierauf beginnt man mit einer Pipette langsam konz. Salpetersäure zuzutropfen. Man wartet nach Zugabe von je 2 ml der Säure, bis nur noch SO_3-Nebel, aber keine Stickoxyde mehr entweichen, und fährt sodann mit dem Zutropfen fort. Die Flamme des Brenners und die Zutropfgeschwindigkeit müssen so reguliert werden, daß übermäßiges Schäumen und Spritzen vermieden werden. Nachdem 20 ml Salpetersäure zugesetzt sind, fügt man 4 ml Schwefelsäure in einer Portion vorsichtig zu (Gefahr des Spritzens!) und erhitzt wieder bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln. Sodann beginnt von neuem das Zutropfen von Salpetersäure. Nach je 20 ml Salpetersäure wird eine weitere Menge von 4 ml Schwefelsäure zugegeben. Diese Operationen werden solange fortgesetzt, bis in der Quarzschale eine hellgelbe Lösung vorliegt, was bei 1 g Probe meist nach Zugabe von 40 oder 60 ml Salpetersäure der Fall ist. Zwischendurch entfernt man manchmal kurzzeitig den Brenner und spült das Uhrglas mit einigen Millilitern Salpetersäure in die Schale ab. Die gelbe Lösung wird eingeengt, wobei Dunkelfärbung auftritt. Es werden danach einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt, bis gerade wieder Aufhellung der Lösung eintritt. Dies muß oft mehrmals wiederholt werden. Man dampft dann zur Trockne ein, entfernt das Uhrglas mit dem Glasdreieck und glüht die Schale einige Minuten über offenem Brenner, um die letzten Reste organischen Materials zu zerstören. Nach dem Abkühlen bringt man 10 ml konz. Salzsäure in die Schale, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und nimmt den Rückstand anschließend mit 10 ml 6 n Salzsäure und 90 ml Methanol auf.

2. Säulenoperation. Das mit 1 n Salzsäure eisenfrei gewaschene Harzbett wird mit 50 ml einer Mischung bestehend aus 5 ml 6 n Salzsäure und 45 ml Methanol vorbehandelt, die vorher 6 Std gestanden hat. Die nach 1. erhaltene Endlösung wird dann mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die Säule fließen gelassen und nochmals mit 5 ml der Salzsäure-Methanol-Mischung vereinigt.

3. Spektrophotometrische Bestimmung von Vanadium und Nickel. Der mit der Waschflüssigkeit vereinigte Effluent wird auf etwas weniger als 100 ml eingeengt und in einen 100 ml-Meßkolben übertragen, der mit Methanol zur Marke aufgefüllt wird. Nach dem Umschütteln wird ein Anteil entnommen, der mindestens 2 μg Vanadium und 2 μg Nickel, höchstens 20 μg Vanadium und 30 μg Nickel enthalten soll, in einer Quarzschale zur Trockne gebracht und kurz geglüht. Sodann wird mit etwa 5 ml 4 n Salzsäure versetzt und nochmals zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 2 ml 0,1 n Salzsäure gelöst, mit etwas weniger als 8 ml dest. Wasser in einen 10 ml-Meßkolben gespült, zur Marke aufgefüllt und gut umgeschüttelt. Nun werden aus diesem Kolben 5 ml entnommen und in einen zweiten 10 ml-Meßkolben gebracht.

Für die Bestimmung von Nickel gibt man zu der Lösung in einem der beiden 10 ml-Kolben 0,5 ml 2,5 m Natriumacetatlösung und 1 ml „0,035%ige“ Lösung von Solochromrot ERS[5] und füllt zur Marke auf. Für die Vanadiumbestimmung

versetzt man die Flüssigkeit in dem anderen Kölbchen mit 0,1 ml 2 m Ammoniumrhodanidlösung, 0,1 ml 7%iger Ascorbinsäurelösung sowie 1 ml 0,035%iger Lösung von Solochrome Fast Grey und füllt ebenfalls mit Wasser zur Marke auf. Alles übrige wird genauso durchgeführt, wie es in den früheren Arbeiten angegeben worden ist[5,6]. Die gleichzeitige Herstellung von Standards (10 μg Vanadium bzw. Nickel/10 ml Meßlösung) ist besonders dann ratsam, wenn von Anfang an die vorhandene Menge an Metallen auch größenordnungsmäßig nicht bekannt ist. Ist die Probelösung nun stärker gefärbt als der Standard, so kann man diesem Umstand vor der Messung durch entsprechendes Verdünnen Rechnung tragen. Wir haben immer den ganzen Effluenten verwendet und die Meßlösungen wenn erforderlich verdünnt.

Empfindlichkeit der Methode und Resultate

Die Methode erlaubt bei einer Einwaage von 5 g die Bestimmung von Vanadium und Nickel in Ölen mit einem Gehalt von 0,4 ppm Metall und darüber. Das Verfahren ist also für Heizöle, Rückstände und die meisten Rohöle gut anwendbar. Wir haben bis jetzt auf diese Weise zwei sowjetische Rohöle, 3 Rückstände nach österreichischen Rohölen, einen Rückstand nach einem sowjetischen Rohöl und drei verschiedene Heizöle auf Vanadium und Nickel untersucht. Die Proben wurden einmal wie oben unter 1. angegeben verascht und nach Durchführung von 2. gegen eine

Tabelle 2

Probe	Naßveraschung Methanol-Salzsäure-Methode				Trockenveraschung Methanol-Salzsäure-Methode		Naßveraschung Ascorbinsäure-Methode
	ohne Zusatz		mit Zusatz				
	V ppm	Ni ppm	V ppm	Ni ppm	V ppm	Ni ppm	V ppm
Rückstand Tujmasa	52,6	43,0	62,0	52,5	51,3	39	48,2
Rückstand* MA-Helvet	2,5	9,8	12,2	20,2	1,7	9,0	1,9
Rückstand* MA S + L	2,9	8,7	12,5	18,6	2,4	8,8	2,8
Rückstand* Aderklaa	3,8	10,2	13,1	19,5	3,4	9,3	3,5
Heizöl leicht*	2,0	7,6	11,2	17,2	1,9	4,5	2,4
Heizöl mittel	4,3	8,2	13,0	17,0	3,9	6,7	3,8
Heizöl schwer	39,5	33,3	48,3	42,1	38,1	29,5	39,0
Rohöl Muchanov	15,1	9,2	23,7	19,1	—	—	14,2
Rohöl Sokolowskaja	4,5	3,5	13,6	12,9	—	—	4,3

* Von österr. Inlandserzeugung.

Reagensleerlösung und einen Säulenleerwert gemessen. Weiterhin wurden in einer zweiten Versuchsreihe unter sonst gleichen Bedingungen vor Beginn der Naßveraschung je 20 μg Vanadium und Nickel den Proben zugesetzt (da der Effluent in zwei Teile geteilt wurde, beträgt der Zusatz

in der Endlösung 10 μg Vanadium bzw. Nickel). In einer dritten Versuchsreihe wurden die Proben trocken verascht, wobei meist niedrigere Resultate erhalten wurden. Die Ergebnisse für Vanadium wurden mit der Methode von KORKISCH u. FARAG[10] verglichen. Die Wiederholstreuung betrug maximal 8% relativ bei Vanadium und 7% relativ bei Nickel. (Alle Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.)

Zusammenfassung

Es wird eine einfache und genaue Methode zur Mikrobestimmung von Vanadium und Nickel in Rohölen und Ölprodukten beschrieben. Sie beruht darauf, daß sich Vanadium und Nickel von Eisen, Kupfer und anderen Elementen durch Ionenaustausch in einem Methanol-Salzsäuremedium unter Verwendung des stark basischen Anionenaustauschers Dowex 1 × 8 quantitativ trennen lassen. Dabei gehen Vanadium und Nickel in den Effluenten, während die anderen Elemente am Harz adsorbiert werden. Vanadium und Nickel werden nach Eindampfen des Effluenten unter Verwendung der Azofarbstoffe Solochrome Fast Grey und Solochromrot ERS spektrophotometrisch bestimmt.

Für die Förderung während der Arbeit und die freundliche Überlassung der für diese Untersuchungen notwendigen Proben möchte der Erstgenannte den Herren Dozent D. I. Dr. PASS und D. I. FRUHWIRTH bestens danken.

Literatur

[1] Amer. Soc. for Testing Materials: ASTM-Standardmethode D 1548—59 T, ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, Philadelphia 1959. — [2] BILLON, M. P.: Assoc. franç. Petrole **138**, 1175 (1959). — [3] BOCK, R., u. S. GORBACH: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 593; vgl. diese Z. **169**, 146 (1959). — [4] Deutsches Industrie-Normen Taschenbuch; 20: Mineralöl- und Brennstoffnorm, April 1960, DIN 51575, S. 118. — [5] JANAUER, G. E., u. J. KORKISCH: diese Z. **177**, 407 (1960). — [6] KARCHMER, J. H., u. E. I. GUNN: Analyt. Chemistry **24**, 1733 (1952); vgl. diese Z. **141**, 74 (1954). — [7] KHALIFA, H.: diese Z. **158**, 103 (1957). — [8] KHALIFA, H., u. A. FARAG: diese Z. **158**, 109 (1957). — [9] KORKISCH, J.: Diss. Univ. Wien 1957. — [10] KORKISCH, J., u. A. FARAG: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 646; vgl. diese Z. **169**, 148 (1959). — [11] KORKISCH, J., A. FARAG u. F. HECHT: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 415; vgl. diese Z. **168**, 61 (1959). — [12] LADENBAUER, I. M., J. KORKISCH u. F. HECHT: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1076; vgl. diese Z. **152**, 459 (1956). — [13] MILAZZO, G., C. VERGA u. N. MARILLI: Riv. combust., **12**, 684 (1958). — [14] MILNER, O. I., J. R. GLASS, J. P. KIRCHNER u. A. N. YURICK: Analyt. Chemistry **24**, 1728 (1952); vgl. diese Z. **141**, 73 (1954). — [15] NADALIN, R. J., u. W. B. BROZDA: Analyt. Chemistry **32**, 1141 (1960). — [16] NELSON, W. L.: Oil and Gas **1958**, 75. — [17] NELSON, W. L.: Oil and Gas **1959**, 102. — [18] WRIGHTSON, F. M.: Analyt. Chemistry **21**, 1543 (1949); vgl. diese Z. **132**, 157 (1951).

Dr. J. KORKISCH,
Analytisches Institut der Universität, Wien IX., Währinger Straße 38
(Österreich)

Zentrales Forschungsinstitut der A. K. U. und Konzerngesellschaften, Arnhem, Niederlande

UV-Spektrophotometrische Bestimmung von Spuren Blei, Eisen und Kupfer in Zinksulfat

Von

M. J. Maurice und S. M. Ploeger

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. November 1960)

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß mehrere Metalle mit einigen anorganischen Anionen Komplexverbindungen bilden können. Einige dieser Komplexverbindungen weisen eine starke Absorption im UV-Gebiet auf und sind deshalb zur UV-spektrophotometrischen Bestimmung der Metalle benutzt worden. So läßt sich Eisen(III) in Salzsäure UV-spektrophotometrisch bestimmen[3,6,12]. Auch der Acetatokomplex[7], der Weinsäurekomplex[13] und der Sulfatokomplex[8] können zu dieser Bestimmung verwendet werden. Perchlorsäure kann ebenfalls als Reagens bei der Eisenbestimmung gebraucht werden[1,5]. In konz. Salzsäure bilden auch Kupfer(II)[10] und Blei(II)[4,9] komplexe Chloride, die UV-spektrophotometrisch bestimmt werden können.

Die Bildung dieser Komplexe ist keine spezifische Eigenschaft von Eisen(III), Kupfer(II) und Blei(II). Dies wird später noch gezeigt werden.

Aus dem Studium der genannten Literaturangaben ergibt sich, daß die Konzentration des verwendeten Reagenses den molaren Extinktionskoeffizienten sowie die Wellenlänge, bei welcher maximale Absorption auftritt, wesentlich beeinflußt. Dies wird klar, wenn man bedenkt, daß mehrere Komplexe nebeneinander auftreten können und die Lage des Gleichgewichts zwischen diesen Komplexen von der Konzentration des Komplexbildners abhängig ist. So kann z. B. Kupfer(II) in Salzsäure außer der Verbindung $CuCl_2$ auch die Anionen $CuCl_3^-$ und $CuCl_4^{2-}$ bilden. Die Konzentrationen dieser Anionen hängen von der Salzsäurekonzentration ab und deshalb kann man erwarten, daß bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen verschiedene Spektren und verschiedene molare Extinktionskoeffizienten gemessen werden. Wenn man diese Komplexe zur quantitativen Bestimmung ausnutzen will, so ist eine Standardisierung der Bedingungen notwendig.

Als Nachteil dieser UV-spektrophotometrischen Bestimmungen soll genannt werden die in vielen Fällen geringere Empfindlichkeit dieser Methoden im Vergleich zu den Methoden, wo gefärbte organische Komplexe gebildet werden, deren Absorptionen im sichtbaren Bereich des

Spektrums gemessen werden. Letztere Methoden weisen in vielen Fällen einen höheren molaren Extinktionskoeffizienten auf als die UV-spektrophotometrischen Methoden. Ein großer Vorteil ist aber, daß die UV-spektrophotometrischen Bestimmungen viel weniger Zeit erfordern.

Obwohl diese Methoden, wie schon erwähnt wurde, nicht spezifisch sind und deshalb einige Störungen erwartet werden können, haben die obengenannten Arbeiten uns doch dazu angeregt zu untersuchen, inwieweit die Methoden bei der Bestimmung von Blei(II), Eisen(III) und Kupfer(II) in Zinksulfat verwendet werden können und mithin die üblichen Methoden zur Bestimmung dieser Spuren, wobei gefärbte organische Komplexe gebildet werden, ersetzen können.

Wegen der großen Anzahl von Variablen haben wir uns bei diesen Untersuchungen auf die Chloridkomplexe in 6 n Salzsäure beschränkt. Diese Konzentration wurde schon früher für die Bestimmungen empfohlen[3,4,9,10,12].

Bestimmung des Bleis

Zuerst wurden die UV-Spektren von Lösungen gemessen, die 1,0 mg Blei, 1,0 mg Eisen oder 1,0 mg Kupfer in 100 ml 6 n Salzsäure enthielten. Als Blindlösung diente 6 n Salzsäure. Die Spektren sind in Abb. 1 wiedergegeben.

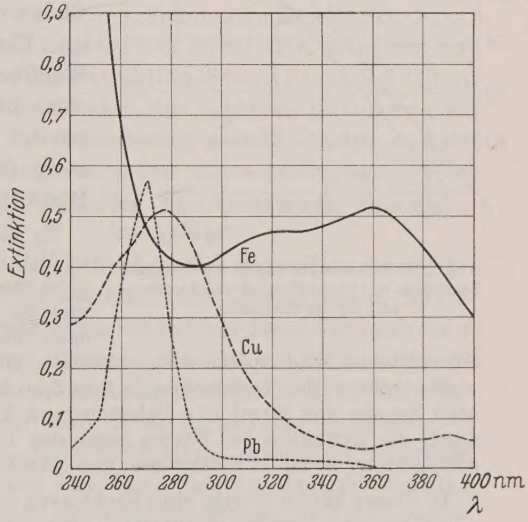


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren von Eisen(III), Kupfer(II) und Blei(II) in 6 n Salzsäure

Hieraus ersieht man, daß die Extinktion des Bleikomplexes bei 270 nm maximal ist. Bei dieser Wellenlänge wurde dann eine Eichkurve angefertigt. Bleinitratlösungen bekannter Konzentrationen wurde soviel Salzsäure zugegeben, daß die Salzsäurekonzentration 6 n war. Die Extinktionen dieser Lösungen wurden in einer 1 cm-Küvette gegen eine Blindlösung von 6 n Salzsäure gemessen. 12 Messungen wurden durchgeführt. Die erhaltene Kurve ist in Abb. 2 gegeben (Kurve *a*). Die Gleichung dieser Kurve wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Gefunden wurde:

$$E' = 0{,}569\, C\,, \qquad (1)$$

wo E' = die gemessene Extinktion, C = die eingestellte Konzentration in Milligramm/100 ml ist.

Nach Gl. (1) beträgt der molare Extinktionskoeffizient 11800. Die Standardabweichung einer mit Hilfe dieser Kurve ausgeführten Einzelbestimmung beträgt 0,005 mg Blei.

Aus den bisher erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß Blei als Bleichloridkomplex durch eine Extinktionsmessung bei 270 nm bestimmt werden kann und daß diese Methode empfindlich und genau ist. Dies ist also eine Bestätigung der Mitteilungen von Merritt u. Mitarb.[9].

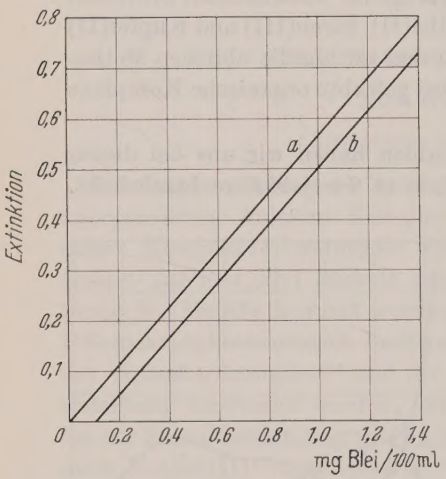


Abb. 2. Eichkurven für Blei in 6 n Salzsäure bei 270 nm in Abwesenheit (*a*) und Anwesenheit (*b*) von Zinksulfat

Jetzt fragt es sich aber, wie diese Methode der Bestimmung in Zinksulfat angepaßt werden kann. Aus Abb. 1 ersieht man, daß die Spektren von Eisen, Kupfer und Blei einander überlappen, so daß eine Trennung des Bleis von Eisen und Kupfer notwendig ist. Elektrolytische Abtrennung als Bleidioxyd führte nicht zum gewünschten Ziel. Deshalb wurde eine zweite Möglichkeit untersucht, und zwar die Abtrennung des Bleis als Bleisulfat.

Zu diesem Zweck wurden 50 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 40 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 15 ml 96%iger Schwefelsäure ließ man die Lösung einige Stunden stehen wonach zentrifugiert wurde (die Zugabe der Schwefelsäure wird später noch erläutert). Die obenstehende klare Flüssigkeit wurde entfernt, der Niederschlag in 5 ml 5 m Ammoniumacetatlösung gelöst und nach Zugabe von 50 ml 12 n Salzsäure und Verdünnen mit Wasser auf 100 ml wurde die Extinktion bei 270 nm gegen eine Blindlösung von 5 ml 5 m Ammonacetatlösung, 50 ml 12 n Salzsäure und 45 ml Wasser gemessen.

In dieser Weise wurde eine Eichkurve angefertigt, wobei $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ p. a. verwendet wurde, zu dem bekannte Mengen Blei zugegeben wurden. 20 Messungen wurden durchgeführt und die Eichkurve (Abb. 2, Kurve *b*) wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Es wurde gefunden:

$$E' = -0{,}058 + 0{,}551\,C\,. \qquad (2)$$

Die Standardabweichung einer mit dieser Kurve ausgeführten Bestimmung beträgt 0,036 mg Blei.

In dieser Weise werden mit dem Bleisulfat auch Bariumsulfat und Strontiumsulfat abgetrennt. Diese beiden Sulfate sind aber unlöslich in Ammoniumacetat und deshalb soll die Bleilösung, falls Barium und Strontium in den zu untersuchenden Mustern vorhanden sind, vor der Messung noch filtriert werden.

Die Eichkurve (Abb. 2, Kurve *b*) geht nicht durch den Ursprung. Dies bedeutet, daß eine bestimmte Menge Blei unter den obengenannten Bedingungen noch in Lösung bleibt. Die Größe dieser Menge läßt sich aus Gl. (2) berechnen; sie beträgt 0,105 mg Blei. Bei der Fällung des Bleisulfats spielen zwei entgegengesetzte Faktoren eine Rolle. Einerseits wird die Löslichkeit des Bleisulfats infolge der hohen Sulfatkonzentration erniedrigt, andererseits aber wird die Löslichkeit infolge des sogenannten Salzeffektes erhöht. Das Resultat ist dann, daß unter den angegebenen Bedingungen noch 0,105 mg Blei in Lösung bleibt.

Da die Kurve nicht durch den Ursprung geht, soll an das bei der Herstellung der Kurve verwendete Zinksulfat die Anforderung gestellt werden, daß es bestimmt bleifrei ist. Es wurde festgestellt, daß die Eichkurve für Blei bei 270 nm in Anwesenheit von Zinksulfat und ohne Abtrennung des Bleis als Bleisulfat durch den Ursprung geht. Deshalb kann die Erfüllung dieser Anforderung geprüft werden, indem man 50 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ p. a. nach Lösen in Wasser und Zugabe von 50 ml 12 n Salzsäure mit Wasser auf 100 ml verdünnt und die Extinktion dieser Lösung bei 270 nm mißt. Weil etwaige Spuren von Blei also eine meßbare Extinktion bei 270 nm verursachen, soll dann die Anforderung gestellt werden, daß die in dieser Weise gemessene Extinktion einen vernachlässigbaren Wert hat. Das von uns verwendete Zinksulfat p. a. entsprach dieser Anforderung.

Wie schon angegeben, kann die Löslichkeit des Bleisulfats durch Zugabe von Schwefelsäure erniedrigt werden. Nach Crockford u. Brawley[2] ist diese Löslichkeit minimal, wenn die Schwefelsäurekonzentration zwischen 20 und 60 Gew.-% liegt. Obschon die Zinksulfatkonzentration in unserem Fall schon sehr hoch ist, haben wir doch noch soviel Schwefelsäure zugegeben, daß die Konzentration dieser Säure mehr als 20 Gew.-% beträgt, und zwar 23,5 Gew.-%. Wird diese Menge erniedrigt, so erhöht sich die Löslichkeit erheblich, wie aus Tab. 1 hervorgeht. Die in Tab. 1 erwähnten Resultate wurden nach der obenbeschriebenen Arbeitsweise, wobei nur die zugesetzte Menge Schwefelsäure variiert wurde, erhalten. Zur Berechnung der Bleimengen wurde Gl. (2) benutzt, die also aus Bestimmungen, bei denen die Schwefelsäurekonzentration 23,5 Gew.-% betrug, erhalten wurde.

Tabelle 1

H_2SO_4 in Gew.-%	Pb vorhanden mg	Pb gefunden mg
8,8	1,00	0,49
		0,46
16,2	1,00	0,90
		0,92
23,5	1,00	0,99
		1,01

Bei der Berechnung der Gl. (1) und (2) wurden auch die Standardabweichungen der Richtungskoeffizienten und des Interzepts berechnet. Diese Werte sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Mit dem t-Test kann nun untersucht werden, ob die beiden b-Werte signifikant von einander abweichen. Dabei wird dann eine Überschreitungswahrscheinlichkeit über 0,10 gefunden, so daß ein signifikanter Unterschied nicht nachgewiesen werden kann. Es muß also angenommen werden, daß die Kurven von Abb. 2 parallel laufen.

Tabelle 2

Gleichung I	Gleichung II
$E' = bC$	$E' = a + bC$
$b = 0{,}569$	$b = 0{,}551 \quad a = -0{,}058$
$s_b = 0{,}003$	$s_b = 0{,}011 \quad s_a = 0{,}009$

Auf Grund der bisher erhaltenen Resultate wurde eine Vorschrift abgefaßt, die am Ende dieser Arbeit gegeben wird. Nach dieser Vorschrift wurden 4 Muster Zinksulfat ($ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$) technischer Qualität analysiert. Nach Zugabe bekannter Mengen Blei wurden die Bestimmungen wiederholt. Die Resultate in Prozenten der Einwaage sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Zur Berechnung der erwarteten Menge Blei wurde der Mittelwert der ersten Bestimmungen benutzt.

Tabelle 3

Muster	gefunden x %	zugegeben p %	erwartet $\bar{x} + p$ %	gefunden y %	Differenz $d = \bar{x} + p - y$ %
1	$9{,}4 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$35{,}7 \cdot 10^{-4}$	$35{,}7 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 10^{-4}$
	$9{,}9 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$35{,}7 \cdot 10^{-4}$	$35{,}9 \cdot 10^{-4}$	$-0{,}2 \cdot 10^{-4}$
2	$22{,}1 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$48{,}7 \cdot 10^{-4}$	$48{,}4 \cdot 10^{-4}$	$+0{,}3 \cdot 10^{-4}$
	$23{,}2 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$48{,}7 \cdot 10^{-4}$	$49{,}3 \cdot 10^{-4}$	$-0{,}6 \cdot 10^{-4}$
3	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$33{,}7 \cdot 10^{-4}$	$33{,}4 \cdot 10^{-4}$	$+0{,}3 \cdot 10^{-4}$
	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$33{,}7 \cdot 10^{-4}$	$32{,}2 \cdot 10^{-4}$	$+1{,}5 \cdot 10^{-4}$
4	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$31{,}3 \cdot 10^{-4}$	$33{,}0 \cdot 10^{-4}$	$-1{,}7 \cdot 10^{-4}$
	$5{,}7 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$31{,}3 \cdot 10^{-4}$	$32{,}4 \cdot 10^{-4}$	$-1{,}1 \cdot 10^{-4}$
St. abw. $s_x = 0{,}67 \cdot 10^{-4}$ %		Mittelwert: $\bar{d} = -0{,}2 \cdot 10^{-4}$ %		Standardabweichung: $s_d = 0{,}96 \cdot 10^{-4}$ %	

Aus Tab. 3 ersieht man, daß die zugesetzten Mengen quantitativ zurückgefunden wurden. Die Genauigkeit ($s_x = 0{,}67 \cdot 10^{-4}$ %) ist befriedigend. Die Standardabweichung einer Einzelbestimmung nach Zugabe von p mg Blei (mit Standardabweichung s_p), s_y, läßt sich aus s_d berechnen nach:

$$s_d^2 = s_{\bar{x}}^2 + s_p^2 + s_y^2 \tag{3}$$

s_p^2 darf vernachlässigt werden, so daß

$$s_y^2 = s_d^2 - s_{\bar{x}}^2 = s_d^2 - \frac{s_x^2}{2}. \tag{4}$$

Substitution der für s_d und s_x gefundenen Werte in Gl. (4) ergibt dann:

$$s_y^2 = (0{,}96 \cdot 10^{-4})^2 - \frac{(0{,}67 \cdot 10^{-4})^2}{2} = 0{,}69 \cdot 10^{-8} \tag{5}$$

$$s_y = 0{,}83 \cdot 10^{-4}\ \%.$$

Aus dem Vergleich dieses s_y-Wertes mit dem s_x-Wert ergibt sich, daß die Genauigkeit der Bestimmungen der größeren Mengen (30 bis $50 \cdot 10^{-4}$ %) dieselbe ist wie die der Bestimmungen der kleineren Mengen (unterhalb $30 \cdot 10^{-4}$ %).

Aus dem genannten s_y-Wert folgt, daß bei einer Einwaage von 50 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ die Standardabweichung immer 0,042 mg Blei beträgt. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem aus der Eichkurve berechneten Wert, nämlich 0,036 mg.

Bestimmung des Eisens und des Kupfers

In der nach der Abtrennung des Bleisulfats erhaltenen Lösung befinden sich Eisen und Kupfer. Wir beabsichtigten, diese Metalle mittels einer Zweikomponentenanalyse zu bestimmen. Die Lösung kann dann mit Wasser auf 100 ml verdünnt werden und die Extinktion von 50 ml dieser Lösung nach Zugabe von 50 ml 12 n Salzsäure bei zwei Wellenlängen gemessen werden. Dies muß nämlich nach Abb. 1 möglich sein. Die gemessene Lösung enthält dann 25 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 7,5 ml 96%ige Schwefelsäure und 50 ml 12 n Salzsäure. Die Spektren von 1 mg Eisen(III) bzw. 1 mg Kupfer(II) in 100 ml 6 n Salzsäure in Anwesenheit der genannten Mengen Zinksulfat und Schwefelsäure wurden gemessen (Abb. 3). Diese Spektren sind den in Abb. 1 gezeigten Spektren nicht ganz gleich. Die Unterschiede müssen wahrscheinlich dem Unterschied in Ionenstärke zugeschrieben werden.

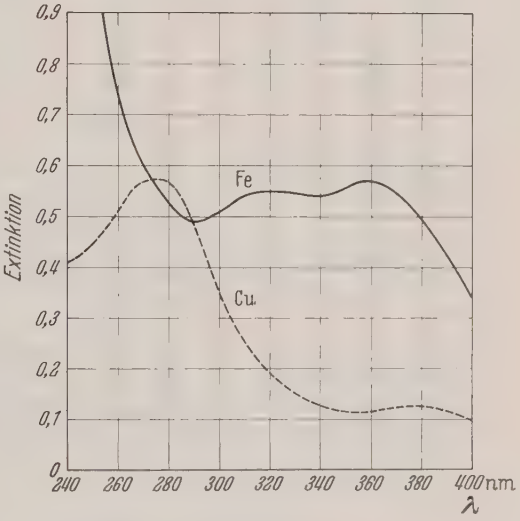


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren von Eisen(III) und Kupfer(II) in 6 n Salzsäure in Anwesenheit von Zinksulfat und Schwefelsäure

Auf Grund dieser Spektren wurde beschlossen, Eisen und Kupfer durch Extinktionsmessungen bei 278 nm und 360 nm zu bestimmen. Bei diesen Wellenlängen wurden für Eisen und für Kupfer in Anwesenheit der obengenannten Mengen Zinksulfat p. a., Schwefelsäure und Salzsäure Eichkurven angefertigt. Es wurde in 1 cm-Küvetten gegen eine Blindlösung desselben Zinksulfats p. a., Schwefelsäure und Salzsäure gemessen. Für jede Kurve wurden 12 Messungen durchgeführt. Die Kurven, die in

Abb. 4 gegeben sind, wurden auch nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die gefundenen Gleichungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt. In dieser Tabelle bedeuten E' die gemessene Extinktion und C die eingestellte Konzentration in Milligramm/100 ml.

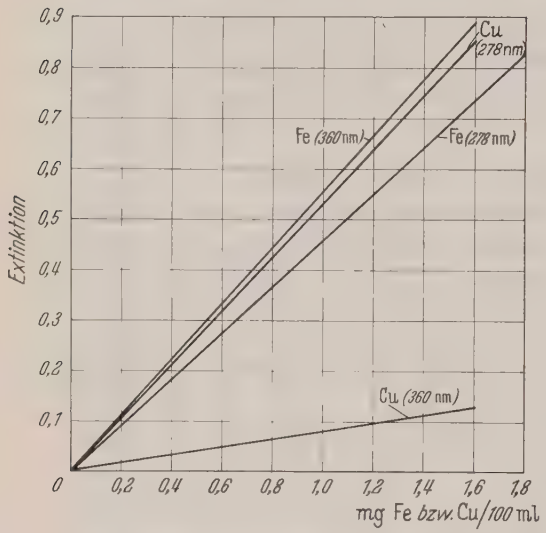


Abb. 4. Eichkurven für Eisen(III) und Kupfer(II) in 6 n Salzsäure bei 278 nm und 360 nm in Anwesenheit von Zinksulfat und Schwefelsäure

Tabelle 4

Metall	Wellenlänge nm	Gleichung
Eisen	278	$E' = 0{,}462\,C$
	360	$E' = 0{,}559\,C$
Kupfer	278	$E' = 0{,}539\,C$
	360	$E' = 0{,}082\,C$

Tabelle 5

Metall	Wellenlänge nm	$\overline{K}$	$s_{\overline{K}}$
Eisen	278	2580	16
	360	3125	11
Kupfer	278	3430	15
	360	520	14

Tab. 5 enthält die berechneten mittleren molaren Extinktionskoeffizienten, $\overline{K}$, bei den genannten Wellenlängen, sowie die Standardabweichungen dieser $\overline{K}$-Werte, $s_{\overline{K}}$.

Mit Hilfe der in Tab. 4 gegebenen Gleichungen können die Eisen- und Kupfermengen in 100 ml Lösung, C'_{Fe}, bzw. C'_{Cu}, aus den bei 278 nm und 360 nm gemessenen Extinktionen, E_{278} bzw. E_{360}, berechnet werden nach:

$$C'_{Fe} = \frac{0{,}539\,E_{360} - 0{,}082\,E_{278}}{0{,}539 \cdot 0{,}559 - 0{,}462 \cdot 0{,}082} = 2{,}046\,E_{360} - 0{,}311\,E_{278} \qquad (6)$$

$$C'_{Cu} = \frac{0{,}559\,E_{278} - 0{,}462\,E_{360}}{0{,}539 \cdot 0{,}559 - 0{,}462 \cdot 0{,}082} = 2{,}122\,E_{278} - 1{,}754\,E_{360}\,. \qquad (7)$$

Die nach obiger Arbeitsweise gemessene Lösung kann aber auch noch andere Verunreinigungen enthalten, insoweit diese nicht mit dem Bleisulfat abgetrennt wurden. Deshalb war es notwendig, die Extinktion anderer Metalle in Anwesenheit von Zinksulfat, Schwefelsäure und Salzsäure bei 278 nm und 360 nm zu messen. Tab. 6 enthält die Ergebnisse. Die Konzentration war immer 1,0 mg je 100 ml.

Aus Tab. 6 geht hervor, daß Antimon(III) und Quecksilber die Messung bei 278 nm stören. Die bei 360 nm gemessenen Extinktionen können alle vernachlässigt werden. Dies gilt auch für die Extinktion des Antimons

bei 360 nm, weil die Menge des Antimons in Zinksulfat sehr gering ist. Es sei noch bemerkt, daß Wismut ein scharfes Absorptionsmaximum bei 327 nm hat. Die Form des Spektrums ist aber derart, daß die Extinktionen bei 278 und 360 nm vernachlässigbar sind, wie aus Tab. 6 hervorgeht. Weil Quecksilber in technischem Zinksulfat kaum zu erwarten ist, wurde nur die Größe der Antimonstörung bei 278 nm näher untersucht.

Tabelle 6

Metallion	E_{278}	E_{360}	Metallion	E_{278}	E_{360}
Co^{2+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$	Hg^{1+}	0,029	0,011
Ni^{2+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$	Hg^{2+}	0,046	$< 0{,}005$
Ag^{1+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$	Mg^{2+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$
Sn^{2+}	0,006	$< 0{,}005$	Ca^{2+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$
Sn^{4+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$	Al^{3+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$
Bi^{3+}	0,009	$< 0{,}005$	Ti^{4+}	0,012	$< 0{,}005$
As^{3+}	0,009	$< 0{,}005$	Cr^{3+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$
Sb^{3+}	0,177	0,020	Mn^{2+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$
Cd^{2+}	$< 0{,}005$	$< 0{,}005$			

Zu diesem Zweck wurde für Antimon(III) in Salzsäure bei 278 nm eine Eichkurve angefertigt. Die gemessenen Lösungen enthielten auch Zinksulfat und Schwefelsäure. Aus den Ergebnissen von 12 Messungen wurde die Gleichung dieser Kurve berechnet. Es wurde gefunden:

$$E' = 0{,}162\, C_{Sb}\,, \tag{8}$$

wo C_{Sb} die Menge Antimon in Milligramm je 100 ml bedeutet.

Aus den Gl. (6), (7) und (8) können nun die Größen der Korrektionen der Eisen- und Kupferbestimmung, $\Delta C'_{Fe}$ und $\Delta C'_{Cu}$, berechnet werden. Es ergibt sich:

$$\Delta C'_{Fe} = 0{,}311 \cdot 0{,}162\, C_{Sb} = 0{,}05\, C_{Sb} \tag{9}$$

$$\Delta C'_{Cu} = 2{,}122 \cdot 0{,}162\, C_{Sb} = 0{,}34\, C_{Sb}\,. \tag{10}$$

Für einen Antimongehalt von $1 \cdot 10^{-4}\,\%$ betragen diese Korrektionen dann $0{,}05 \cdot 10^{-4}\,\%$ Eisen und $0{,}34 \cdot 10^{-4}\,\%$ Kupfer. Die Standardabweichungen der Eisen- und der Kupferbestimmung sind $1{,}3 \cdot 10^{-4}\,\%$ bzw. $0{,}67 \cdot 10^{-4}\,\%$ (siehe Tab. 8), so daß sogar wenn die Antimonmenge $10 \cdot 10^{-4}\,\%$ beträgt, die Korrektion für Eisen noch weit innerhalb der Fehlergrenze liegt. Für Kupfer gilt diese Folgerung nicht. Um festzustellen inwieweit diese Korrektion für Kupfer wesentlich ist, haben wir Antimon in den Mustern technischen Zinksulfats bestimmt, die zur endgültigen Kontrolle der Methoden untersucht wurden und deren Gehalte an Eisen und Kupfer in Tab. 8 gegeben werden. Antimon wurde als Jodoantimonit nach SANDELL[11] bestimmt. Die Anwesenheit geringer Mengen Wismut

wurde hierbei berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefaßt. In dieser Tabelle ist auch die Größe der Korrektion, $\Delta C'_{Cu}$, angegeben.

Tabelle 7

Muster	Antimon %	$\Delta C'_{Cu}$ %	Muster	Antimon %	$\Delta C'_{Cu}$ %
5	$0{,}40 \cdot 10^{-4}$	$0{,}14 \cdot 10^{-4}$	7	$0{,}52 \cdot 10^{-4}$	$0{,}18 \cdot 10^{-4}$
	$0{,}40 \cdot 10^{-4}$	$0{,}14 \cdot 10^{-4}$		$0{,}40 \cdot 10^{-4}$	$0{,}14 \cdot 10^{-4}$
6	$0{,}76 \cdot 10^{-4}$	$0{,}26 \cdot 10^{-4}$	8	$0{,}36 \cdot 10^{-4}$	$0{,}12 \cdot 10^{-4}$
	$0{,}68 \cdot 10^{-4}$	$0{,}23 \cdot 10^{-4}$		$0{,}32 \cdot 10^{-4}$	$0{,}11 \cdot 10^{-4}$

Aus Tab. 7 geht hervor, daß in diesen Fällen kein großer Fehler gemacht wird, wenn die Störung durch Antimon nicht berücksichtigt wird. Werden aber höhere Antimongehalte gefunden, so ist es empfehlenswert, die genannte Korrektion anzubringen. Gl. (7) ändert sich dann folgendermaßen:

$$C'_{Cu} = 2{,}122\,(E_{278} - 0{,}162\,C_{Sb}) - 1{,}754\,E_{360}\,,$$

oder

$$C'_{Cu} = 2{,}122\,E_{278} - 1{,}754\,E_{360} - 0{,}34\,C_{Sb}\,. \tag{11}$$

Die Standardabweichung des Faktors $0{,}34\,C_{Sb}$ beträgt 0,00042.

Es soll aber noch auf eine zweite Korrektion geachtet werden. Wie schon bei der Bleibestimmung erwähnt wurde, wird das Bleisulfat nicht quantitativ abgetrennt. Es bleibt noch 0,105 mg Blei in Lösung, was bedeutet, daß die Lösung, die bei der Eisen- und Kupferbestimmung gemessen wird, noch 0,052 mg Blei enthält. Nach Abb. 1 weist Blei bei 278 nm noch eine meßbare Extinktion auf. Deshalb soll die bei 278 nm gemessene Extinktion für den Beitrag von 0,052 mg Blei korrigiert werden. Die Extinktion dieser Bleimenge bei 278 nm wurde bestimmt. Als Mittelwert von 6 Messungen wurde gefunden: $f_{Pb} = 0{,}015$. Die Standardabweichung des Mittelwertes ist 0,002. Bei der Berechnung dieser Standardabweichung wurden sowohl die Streuung der Extinktionsmessung als die Streuung der in Lösung bleibenden Bleimenge in Rechnung gebracht. Nach den Gl. (6) und (7) beträgt die Größe dieser Korrektion, ausgedrückt in Milligramm Eisen bzw. Milligramm Kupfer:

$$\Delta' C'_{Fe} = 0{,}311 \cdot 0{,}015 = 0{,}005 \text{ mg} \tag{12}$$

$$\Delta' C'_{Cu} = 2{,}122 \cdot 0{,}015 = 0{,}032 \text{ mg}\,. \tag{13}$$

Ausgedrückt in Prozenten der Einwaage sind diese Korrektionen $0{,}20 \cdot 10^{-4}$ % Eisen bzw. $1{,}28 \cdot 10^{-4}$ % Kupfer. Für Eisen liegt dieser Wert weit innerhalb der Fehlergrenze, und deshalb darf die Korrektion in diesem Fall vernachlässigt werden. Bei Kupfer ist dies nicht der Fall. Gl. (11) geht also über in:

$$C'_{Cu} = 2{,}122\,E_{278} - 1{,}754\,E_{360} - 0{,}34\,C_{Sb} - 0{,}032\,. \tag{14}$$

Aus weiteren Untersuchungen ergab sich, daß Lösungen von technischem Zinksulfat (25 g $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 100 ml Wasser) im Gegensatz zu Lösungen von Zinksulfat p. a. bei 278 nm und 360 nm eine meßbare Eigenextinktion aufweisen, die wahrscheinlich durch Spuren von organischen Verunreinigungen verursacht wird. Diese Verunreinigungen sind nämlich mit Chloroform extrahierbar. Die bei 278 und 360 nm gemessenen Extinktionen müssen also für diesen Blindwert des Zinksulfats bei 278 und 360 nm, f_{278} bzw. f_{360} korrigiert werden. Die Größe dieser Blindwerte kann von Muster zu Muster sehr verschieden sein, wie aus Tab. 8 hervorgeht.

Durch diesen Blindwert ändern sich die Gleichungen zur Berechnung von C'_{Fe} und C'_{Cu} (Gl. 6 und 14) wie folgt:

$$C'_{Fe} = 2{,}046\,(E_{360} - f_{360}) - 0{,}311\,(E_{278} - f_{278}) \quad (15)$$

$$C'_{Cu} = 2{,}122\,(E_{278} - f_{278}) - 1{,}754\,(E_{360} - f_{360}) - 0{,}34\,C_{Sb} - 0{,}032\,. \quad (16)$$

Nach der am Ende dieses Artikels gegebenen Arbeitsvorschrift wurden einige Muster Zinksulfat · 7 H_2O technischer Qualität analysiert. Für die Berechnungen wurden die Gl. (15) und (16) verwendet. In diesen Mustern wurden Eisen und Kupfer

Tabelle 8

Muster	E_{278}	E_{360}	f_{278}	f_{360}	Eisen			Kupfer		
					UV x_1 %	Ref. meth. y_1 %	Differenz $d_1 = \bar{x}_1 - \bar{y}_1$ %	UV x_2 %	Ref. meth. y_2 %	Differenz $d_2 = \bar{x}_2 - \bar{y}_2$ %
5	0,360	0,271	0,050	0,010	$17{,}5 \cdot 10^{-4}$	$15{,}6 \cdot 10^{-4}$	$+ 2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 10^{-4}$
	0,382	0,288	0,049	0,014	$18{,}5 \cdot 10^{-4}$	$15{,}6 \cdot 10^{-4}$		$7{,}4 \cdot 10^{-4}$	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	
6	0,336	0,196	0,033	0,006	$11{,}5 \cdot 10^{-4}$	$12{,}6 \cdot 10^{-4}$	$- 1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$11{,}2 \cdot 10^{-4}$	$9{,}4 \cdot 10^{-4}$	$+ 1{,}6 \cdot 10^{-4}$
	0,330	0,182	0,028	0,006	$10{,}5 \cdot 10^{-4}$	$12{,}0 \cdot 10^{-0}$		$11{,}6 \cdot 10^{-4}$	$10{,}2 \cdot 10^{-4}$	
7	0,090	0,057	0,029	0,003	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$+ 0{,}2 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2 \cdot 10^{-4}$	$0{,}6 \cdot 10^{-4}$	$- 0{,}3 \cdot 10^{-4}$
	0,104	0,069	0,026	0,007	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$		$0{,}6 \cdot 10^{-4}$	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$	
8	0,294	0,181	0,070	0,004	$11{,}5 \cdot 10^{-4}$	$12{,}9 \cdot 10^{4-}$	$- 0{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$	$- 0{,}5 \cdot 10^{-4}$
	0,299	0,211	0,067	0,002	$14{,}0 \cdot 10^{-4}$	$13{,}8 \cdot 10^{-4}$		$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$	
St. abw. $\bar{d}_i$					$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$+ 0{,}2 \cdot 10^{-4}$	$0{,}67 \cdot 10^{-4}$	$0{,}36 \cdot 10^{-4}$	$+ 0{,}2 \cdot 10^{-4}$
$S\{d_i\}$							$1{,}6 \cdot 10^{-4}$			$1{,}0 \cdot 10^{-4}$

auch mit Hilfe von Sulfosalicylsäure bzw. Diäthyldithiocarbaminat bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 8 zusammengefaßt. In dieser Tabelle werden auch die gemessenen Extinktionen gegeben, um sowohl einen Eindruck von der Größenordnung dieser Extinktionen und insbesondere der Korrektionen als von der Reproduzierbarkeit zu geben. Tab. 8 enthält auch die Standardabweichungen von Einzelbestimmungen und die Standardabweichungen der Differenzen zwischen den Ergebnissen der Methoden.

Mit dem *t*-Test kann nicht nachgewiesen werden, daß die in Tab. 8 gegebenen mittleren Differenzen signifikant von Null abweichen. Es muß also angenommen werden, daß die UV-Methode dieselben Resultate ergibt wie die beiden Referenzmethoden. Sowohl für Eisen als für Kupfer gilt, daß die Standardabweichung der UV-Methode von derselben Größenordnung ist wie die der Referenzmethode. Es darf gefolgert werden, daß die UV-spektrophotometrische Methode für Eisen und Kupfer richtige und genaue Resultate ergibt. Die Arbeit, welche diese Bestimmungen erfordern, ist wesentlich geringer als die der Referenzmethoden, was besonders für Serienanalysen gewisse Vorteile hat.

Zum Schluß sei noch auf die Beschränkung der UV-Methode hingewiesen. Bei niedrigen Eisen- und Kupfergehalten und hohen Eigenextinktionen des Zinksulfats werden die Ergebnisse unsicher. In diesem Fall müssen dann auch die Referenzmethoden zur Bestimmung empfohlen werden.

Arbeitsvorschriften

Bestimmung des Bleis

50 g des zu untersuchenden Zinksulfats · 7 H_2O werden in ein Zentrifugenrohr von 100 ml eingewogen und nach Zugabe von 40 ml Wasser unter Erwärmen in einem Wasserbad (Temperatur niedriger als 50° C) gelöst. Die Lösung wird in Eis auf 10° C gekühlt und dann werden langsam und unter regelmäßigem Umschütteln 15 ml konz. Schwefelsäure zugegeben. Nach 4stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird 30 min zentrifugiert. Die klare, obenstehende Flüssigkeit wird in einen 100 ml-Meßkolben gebracht (Lösung A). Das gefällte Bleisulfat wird unter Erwärmen in einem Wasserbad in 5 ml 5 m Ammoniumacetatlösung gelöst, wobei mit einem Stäbchen gerührt wird. Wenn der Niederschlag sich schwer lösen läßt, können einige Milliliter Wasser zugesetzt werden. Die Lösung wird dann filtriert und das Filtrat in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangen. Das Zentrifugenrohr und das Filter werden mit heißem Wasser gewaschen. Diese Waschflüssigkeit wird auch in den Kolben gebracht, wonach 50 ml 12 n Salzsäure zugesetzt werden. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und die Extinktion dieser Lösung wird in einer 1 cm-Küvette bei 270 nm gegen eine Blindlösung von 50 ml 12 n Salzsäure, 5 ml 5 m Ammoniumacetatlösung und 45 ml Wasser gemessen (die gemessene Extinktion sei E_{270}).

Zur Anfertigung der Eichkurve wird diese Vorschrift auf 50 g Zinksulfat · 7 H_2O p. a. angewandt und diesem Zinksulfat werden bekannte Mengen Blei von 0,15—1,5 mg zugesetzt. Dieses Zinksulfat soll der Anforderung entsprechen, daß eine Lösung von 25 g in 100 ml 6 n Salzsäure, welche bei 270 nm gegen 6 n Salzsäure in einer

1 cm-Küvette gemessen wurde, keine meßbare Extinktion aufweist. Die Eichkurve wird berechnet nach der Gleichung: $E_{270} = a + b_1 C_{Pb}$. Das Muster enthält dann:

$$A = \frac{(E_{270} - a)\,1000}{50\,b_1} \cdot 10^{-4}\,\% \text{ Blei}.$$

Bestimmung des Eisens und des Kupfers

Lösung A wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 50 ml dieser Lösung werden 50 ml 12 n Salzsäure zugegeben und die Extinktion dieser Lösung wird bei 278 nm und 360 nm in einer 1 cm-Küvette gegen eine Blindlösung von 7,5 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml 12 n Salzsäure, die mit Wasser auf 100 ml verdünnt wird, gemessen (die gemessenen Extinktionen seien E_{278} und E_{360}).

25 g des zu untersuchenden Zinksulfats · 7 H_2O werden in Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung wird filtriert, die ersten 25 ml des Filtrats werden verworfen und die Extinktion des Filtrats wird bei 278 nm und 360 nm in einer 1 cm-Küvette gegen Wasser gemessen (die gemessenen Extinktionen seien f_{278} und f_{360}).

Zur Anfertigung der Eichkurven werden 25 g Zinksulfat · 7 H_2O p. a. bekannte Mengen Eisen bzw. Kupfer von 0,1—1,6 mg zugesetzt und nach Zugabe von 7,5 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml 12 n Salzsäure wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Die Extinktion dieser Lösungen wird in einer 1 cm-Küvette bei 278 nm und 360 nm gegen eine Blindlösung desselben Zinksulfats, Schwefelsäure und Salzsäure gemessen. Die Kurven werden berechnet nach den Gleichungen:

$$E'_{278} = b_2 C_{Fe} \qquad E'_{278} = b_4 C_{Cu}$$

$$E'_{360} = b_3 C_{Fe} \qquad E'_{360} = b_5 C_{Cu}.$$

Zur Berücksichtigung des in Lösung A zurückbleibenden Bleis werden 0,040 mg Blei, 7,5 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml 12 n Salzsäure zu 25 g Zinksulfat · 7 H_2O p. a. zugesetzt. Nach Verdünnen mit Wasser auf 100 ml wird die Extinktion dieser Lösung in einer 4 cm-Küvette bei 278 nm gegen eine Blindlösung von Zinksulfat, Schwefelsäure und Salzsäure gemessen. Die gemessene Extinktion sei E_{Pb}. Die Korrektion für das in Lösung bleibende Blei, f_{Pb}, beträgt dann:

$$f_{Pb} = \frac{-\,a\,E_{Pb}}{0{,}32\,b_1}.$$

Falls das zu untersuchende Muster mehr als $10^{-4}\,\%$ Antimon(III) enthält, und zwar $p \cdot 10^{-4}\,\%$, soll die bei 278 nm gemessene Extinktion korrigiert werden. Zu diesem Zweck werden 25 g Zinksulfat · 7 H_2O p. a. in Wasser gelöst und bekannte Mengen Antimon von 0,5—4 mg zugegeben. Nach Zugabe von 7,5 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml 12 n Salzsäure wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt und die Extinktion bei 278 nm in einer 1 cm-Küvette gegen eine Blindlösung von Zinksulfat, Schwefelsäure und Salzsäure gemessen. Die Eichkurve wird berechnet nach: $E'_{278} = b_6 C_{Sb}$. Das Muster enthält dann:

$$B = \frac{\{b_4 (E_{360} - f_{360}) - b_5 (E_{278} - f_{278})\}\,1000}{25\,(b_4 b_3 - b_2 b_5)} \cdot 10^{-4}\,\% \text{ Eisen}$$

$$C = \frac{\{b_3 (E_{278} - f_{278} - f_{Pb} - 0{,}025\,p\,b_6) - b_2 (E_{360} - f_{360})\}\,1000}{25\,(b_4 b_3 - b_2 b_5)} \cdot 10^{-4}\,\% \text{ Kupfer}.$$

Zusammenfassung

Die UV-spektrophotometrische Bestimmung von Spuren von Blei, Eisen und Kupfer in Zinksulfat wird beschrieben. Blei wird als Bleisulfat gefällt, das in Ammoniumacetat gelöst wird. Nach Zugabe von Salzsäure wird die Extinktion dieser Lösung bei 270 nm gemessen. Im Filtrat der Bleisulfatabtrennung werden Eisen und Kupfer bestimmt. Nach Zugabe von Salzsäure wird die Extinktion bei 278 nm und 360 nm gemessen. Diese Extinktionen sollen für die Eigenabsorption des Zinksulfats korrigiert werden. Die bei 278 nm gemessene Extinktion soll auch noch für das noch in der Lösung gebliebene Blei und gegebenenfalls für das vorhandene Antimon korrigiert werden.

Die Autoren danken der Direktion des zentralen Forschungsinstituts der A. K. U. und Konzerngesellschaften für die Genehmigung, diese Arbeit veröffentlichen zu dürfen.

Literatur

[1] Bastian, R., R. Weberling u. F. Palilla: Analyt. Chemistry **28**, 459 (1956); vgl. diese Z. **154**, 291 (1957). — [2] Crockford, H. D., u. D. J. Brawley: J. Amer. chem. Soc. **55**, 2600 (1934). — [3] Desesa, M. A., u. L. B. Rogers: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 534 (1952); vgl. diese Z. **138**, 139 (1953). — [4] Grossmann, S., u. J. Haslam: J. appl. Chem. **7**, 639 (1957). — [5] Ishibashi, M., T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi u. T. Kitagawa: Bull. chem. Soc. Japan **29**, 57 (1956); vgl. diese Z. **156**, 154 (1957). — [6] Ishibashi, M., T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi u. T. Kitagawa: Bull. chem. Soc. Japan **30**, 433 (1957); vgl. diese Z. **162**, 436 (1958). — [7] Ishibashi, M., T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi u. T. Kitagawa: Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ. **35**, 6 (1957). — [8] Ishibashi, M., T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi u. T. Kitagawa: Jap. Analyst **5**, 279 (1956); vgl. diese Z. **156**, 154 (1957). — [9] Merritt, jr., C., H. M. Hershenson u. L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **25**, 572 (1953); vgl. diese Z. **145**, 70 (1955). — [10] Nozaki, T.: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **78**, 1247 (1957). — [11] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Intersci. Publ. Inc., New York, 3. Aufl. 1959, S. 266. — [12] White, R. G., u. K. H. Ferber: Appl. Spectroscopy **11**, 113 (1957). — [13] Yokosuka, S., M. Tanaka u. H. Morikawa: Jap. Analyst **4**, 434 (1955); vgl. diese Z. **151**, 447 (1956).

Dr. M. J. Maurice, Dr. J. C. Hartogslaan 30-2, Arnhem, Niederlande

Aus dem Anorgan. Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig

Sauerstoffbestimmung an Silberoberflächen

Von
GERHARD STRÖHL

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 5. November 1960)

Einleitung uud Problemstellung

Sauerstoff-Silber ist wohl eines der bisher am gründlichsten bearbeiteten Gas-Metall-Zweistoffsysteme. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bereits seit langem bekannt, und zwar sowohl für festes, als auch für flüssiges Silber[3]. Die genaue Ermittlung der Isobaren und Isothermen für die Sauerstofflöslichkeit in festem und flüssigem Silber ist ebenfalls vor längerer Zeit erfolgt[5]. Die dabei angewendeten Methoden der Sauerstoffbestimmung waren und sind auch noch heute die Heißextraktion und die Reduktion im Wasserstoffstrom, die ja auch für die Sauerstoffbestimmung in anderen Metallen (z. B. Blei und Kupfer) seit langem in Gebrauch sind[1].

In vieler Hinsicht von Bedeutung ist aber die Kenntnis des Sauerstoffgehaltes von Silberoberflächen, an denen er nebeneinander in oxydischer Form oder chemisorbiert vorliegen kann.

Besonders bei der Beurteilung von Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit an Kontaktstellen spielt die Dicke der Oberflächenoxydschicht eine nicht zu unterschätzende Rolle. Leider war es bisher nicht möglich, den Sauerstoffgehalt einer Silberoberfläche exakt zu ermitteln, und es erschien daher im Zusammenhang mit der vom Autor entwickelten Methode zur Sauerstoffbestimmung in Zink, Cadmium und Blei[2] besonders reizvoll, dieses Problem in Angriff zu nehmen.

Der Grund für die Schwierigkeiten einer exakten Bestimmung des Oberflächensauerstoffes mit Hilfe des Wasserstoff-Reduktionsverfahrens ist die beträchtliche Wasserstoffdiffusion in Silber, die sich auch bereits bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes störend bemerkbar macht und zu falschen Werten führt, da aus dem Inneren der Probe stammender Sauerstoff bei der Analyse zum Teil mit erfaßt wird. Die Heißextraktion andererseits erlaubt es ebenfalls nicht, unterhalb des Schmelzpunktes den Oberflächensauerstoff exakt zu erfassen. Außerdem ist auf diese Weise der oxydisch gebundene Anteil nicht vollständig bestimmbar. Die Schwefelwasserstoffmethode erlaubt dagegen eine exakte Bestimmung des Oberflächensauerstoffes, da eine Diffusion des Schwefel-

wasserstoffes in das Innere des Metalles nicht möglich ist. Mit einer merklichen Diffusion des Sauerstoffes aus dem Inneren des Metalles ist bei der erforderlichen Versuchstemperatur von etwa 500° C ebenfalls nicht zu rechnen. Die Konstanten der Diffusionsgleichung haben für das System O_2-Ag die Werte $D_0 = 2{,}06 \cdot 10^{-2}$ und $E_0 = 45{,}200$ kcal/g-Molekül. Für die Temperatur von 500° C ergibt sich nach:

$$D = D_0 \frac{1}{d} \cdot p^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_0}{2RT}}$$

ein Wert für $D = 1{,}03 \cdot 10^{-5}$ Ncm^3 · mm · cm^2 · sec^{-1}, wobei d = Dicke der Metallschicht in Millimeter und p = Gasdruck in Torr ist. Für den Gleichgewichtsdruck wurde eine Wert von $4 \cdot 10^{-6}$ Torr eingesetzt[4]. Wie der Wert zeigt, spielt die Sauerstoffdiffusion bei der erforderlichen Reaktionstemperatur noch keine störende Rolle.

Bestimmung des Gesamtsauerstoffes

Um eine Vergleichsmöglichkeit zwischen der Gesamtsauerstoffmenge und dem Oberflächenanteil zu erhalten, wurde die erste zunächst bestimmt.

Es handelte sich bei den vorliegenden Silberproben um drahtförmiges Material englischer Herkunft von 1 mm ⌀ und einem Silbergehalt von 99,99%. Der Draht wurde in Stücke von 50—60 mm Länge zerschnitten und in Trichloräthan gereinigt. Zur weiteren Säuberung — insbesondere zur Entfernung von Wasserresten an der

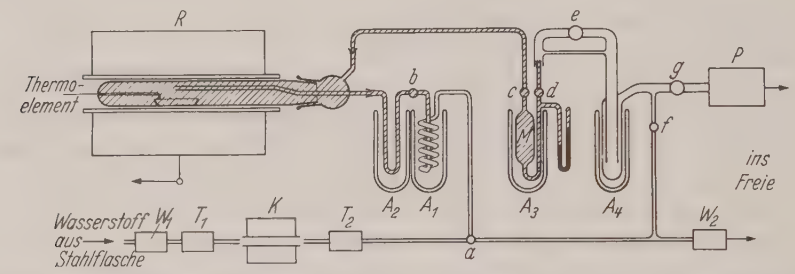


Abb. 1. Apparatur zur manometrischen Bestimmung von Sauerstoff in Blei (Kupfer, Zinn) nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren. (Nach K. BARTELD u. W. HOFMANN[1].) *R* verschiebbarer Reaktionsofen; *K* Kontaktofen mit Platinasbest; *W* Waschflaschen; *T* Trockentürme; *A* Ausfriertaschen; *M* Meßvolumen; *P* Hochvakuumpumpe; *a—g* Hähne. — Schraffierte Teile aus Quarzglas

Oberfläche — wurden die Drähte bei einer Temperatur von 200° C (zwischen 250 bis 300 °C bereits Zersetzung von Ag_2O!) etwa 50 Std erhitzt und bis zur Sauerstoffbestimmung im Exsiccator aufbewahrt*.

Die Bestimmung erfolgte mit der von BARTELD u. HOFMANN entwickelten Apparatur[1] durch Reduktion mit Wasserstoff und Bestimmung des gebildeten Wassers auf manometrischem Wege. Abb. 1 zeigt den Aufbau der Apparatur. Die schraffiert

* Das Material wurde freundlicherweise vom Institut für Technische Physik, Direktor Prof. Dr. JUSTI, Technische Hochschule Braunschweig, zur Verfügung gestellt.

gezeichneten Teile sind der Reaktionsofen und das Meßvolumen. Die Probe wurde in einem Tiegel aus Sintertonerde in den Reaktionsofen gebracht, und durch mehrfaches Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff wurden Wasser- und Luftreste entfernt. Der zur Reduktion verwendete Wasserstoff wurde mit Hilfe der Trockentürme T, des Kontaktofens K und der beiden Ausfriertaschen A_1 und A_2 von Wasser und Sauerstoff befreit. Der Sintertonerdetiegel wurde vor der Bestimmung bei etwa 1000° C konstant geglüht. Noch unterhalb der Schmelztemperatur wurde das Meßvolumen mit flüssiger Luft gekühlt und über die Hähne a und b ein schwacher Wasserstoffstrom über die Probe geleitet und über das Meßvolumen M und die Hähne e und f ins Freie geführt. Nach Aufheizen auf 1050° C und einer Reaktionsdauer von etwa 30 min wurde der gebildete Wasserdampf im Meßvolumen eingefroren und dieses nach weiterer Spülung des Reaktionsofens auf Raumtemperatur erwärmt. Aus dem Druckanstieg, dem Volumen von M und der Temperatur wurde die gebildete Wassermenge und damit der Sauerstoffgehalt der Probe ermittelt.

Die Ergebnisse der Bestimmung zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

Einwg. Ag g	Druck H_2O Torr	Temperatur in °C im Meßvolumen	Menge O g	Menge O g/t
15,1	6	20	$5{,}92 \cdot 10^{-4}$	39,2
14,2	5	22	$4{,}90 \cdot 10^{-4}$	33,4

Bestimmung des Oberflächensauerstoffes

Die Bestimmung des Oxydgehaltes der Oberfläche wurde mit Hilfe der zur Sauerstoffbestimmung in metallischem Zink[2] entwickelten Schwefelwasserstoffmethode durchgeführt. Eine schematische Skizze der verwendeten Apparatur ist in der früheren Mitteilung[2] enthalten.

Der Draht wurde zunächst in 130 mm lange Stücke zerschnitten und mit Petroläther gereinigt. Dann brachte man ihn nach kurzem Aufenthalt im Vakuumexsiccator in den Reaktionsofen ein und leitete Reinststickstoff bei einer Temperatur von 180° C etwa 30 min durch, um anhaftende Wasserspuren zu entfernen. Im Anschluß daran wurde ungefähr 30 min mit Schwefelwasserstoff bei 515° C der Oberflächensauerstoff nach

$$Ag_2O + H_2S \rightarrow Ag_2S + H_2O$$

umgesetzt und das gebildete Wasser im Absorptionsröhrchen aufgefangen. Anschließend wurde 30 min mit Stickstoff gespült, um aus dem Reaktionsofen und dem Absorptionsröhrchen den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die Proben befanden sich während der Bestimmung in einem Quarzschiffchen, das zuvor bei 500° C im Stickstoffstrom auf konstantes Gewicht gebracht worden war. Das absorbierte Wasser wurde mikrogravimetrisch bestimmt und der Sauerstoffwert berechnet.

Das Ergebnis der Untersuchung zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

Einwg. Ag g	Auswg. H_2O mg	O-Gehalt abs. mg	O-Gehalt g/t	O-Gehalt g/m²
52,59	0,269	0,238	4,5	0,0012
49,13	0,274	0,243	4,9	0,0013

Der Vergleich der gefundenen Gesamtsauerstoffwerte mit den in der Literatur angegebenen ergibt eine befriedigende Übereinstimmung, soweit es sich um Silber gleichen Reinheitsgrades handelt.

Die Oberflächengehalte sind relativ niedrig. Bei dem untersuchten Material mit einer spezifischen Oberfläche von 3,84 cm^2/g machen sie nur ungefähr $^1/_{10}$ des Gesamtsauerstoffgehaltes aus.

Nimmt man an, daß der Oberflächensauerstoff als Ag_2O vorliegt, so erhält man, gleichmäßige Verteilung des Ag_2O vorausgesetzt, eine Schichtdicke von $2{,}55 \cdot 10^{-6}$ mm.

Abschließend sei bemerkt, daß sich das beschriebene Verfahren auch zur Bestimmung des Oberflächensauerstoffes anderer Metalle (z. B. Kupfer, Nickel, Blei, Zink, u. a.) anwenden läßt.

Zusammenfassung

Die Schwefelwasserstoffmethode zur Bestimmung von Sauerstoff in Zink, Cadmium und Blei ermöglicht die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes an Silberoberflächen. Das auf der Oberfläche befindliche Oxyd wird nach

$$Ag_2O + H_2S \rightarrow Ag_2S + H_2O$$

umgesetzt und das gebildete Wasser mikrogravimetrisch bestimmt. Eine störende Diffusion von Sauerstoff aus dem Inneren des Metalles kann bei der Reaktionstemperatur von etwa 500° C nicht erfolgen. Gesamtsauerstoffbestimmungen wurden zur Kontrolle mit Hilfe der Wasserstoffreduktionsmethode durchgeführt.

Bei einer spezifischen Oberfläche des untersuchten, drahtförmigen Silbers von 3,84 cm^2/g ergab sich ein Oberflächen-Sauerstoffgehalt von 0,0013 g/m^2, der einer Ag_2O-Schichtdicke von $2{,}55 \cdot 10^{-6}$ mm entspricht.

Herrn Prof. Dr. Justi bin ich für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen sowie für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Bartelds, K., u. W. Hofmann: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **5**, 102 (1952); vgl. diese Z. **138**, 308 (1953). — [2] Hartmann, H., u. G. Ströhl: diese Z. **144**, 332 (1955). — [3] Sieverts, A.: Z. Metallkunde **21**, 37 (1929). — [4] Smithells: Gases and Metals, London 1937. — [5] Steacie, E. W. R., u. E. M. G. Johnson: Proc. Roy. Soc. (London) **112**, 541 (1926).

Dipl. Chem. Dr. Gerhard Ströhl, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Kaiserin-Augusta-Anl. 15

Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore-12

Jodimetric Estimation of Water-Soluble Dithiocarbamates

By
M. L. Shankaranarayana and C. C. Patel

(Received November 5, 1960)

Dialkyl dithiocarbamates are used as analytical reagents, fungicides, accelerators in rubber industry and collectors in the flotation of minerals. The known methods of analysis of dithiocarbamates are, however, unreliable or time-consuming. In the acid method[2,5] the dithiocarbamate is decomposed by an acid to liberate carbon disulphide, which is converted into sodium ethyl xanthate. The xanthate is then estimated iodimetrically. The acid method is accurate but time-consuming and tedious. The volumetric estimation of the aqueous dithiocarbamate with heavy metal salts (Fe, Cu, Ni, Pb, Zn etc.) or the determination of metal constituent in the precipitated metal salt of dithiocarbamate is not entirely satisfactory, owing to the co-precipitation of the basic salts formed[4]. Callan and Strafford's method[2] for the iodimetric determination of dithiocarbamate in alcoholic solution is not reliable since starch does not show the usual colour change at the end point even after dilution with water. Linch[4] modified the iodimetric method by titrating the alcoholic solution of dithiocarbamate till the development of yellow colour. For the verification of the end point, he suggested the use of starch as an external indicator. The error observed in this method was $\pm$ 2% under favourable conditions.

For the iodimetric estimation of water-soluble dithiocarbamates, compensating techniques have not been evolved so far to remove the sources of error[4]. The main source of error lies in detecting the end point by starch in presence of thiuram disulphide, formed as a result of the oxidation of dithiocarbamate, as:

$$2\,R_2{-}N{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}SK + I_2 \rightarrow R_2{-}N{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}S{-}S{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}N{-}R_2 + 2\,KI$$

Dithiocarbamate — Thiuram disulphide

Even though thiuram disulphide is insoluble in the aqueous medium employed, it hinders the development of blue colour of starch with iodine at the end point due to the reaction of thiuram disulphide with iodine.

In the present investigation, the iodimetric method has been employed with success for the estimation of water-soluble dithiocarbamate, the success of the method being due to the removal of the interfering thiuram disulphide by non-aqueous solvents during the titration.

Experimental

Reagent. Potassium diethyl dithiocarbamate was prepared as suggested by Delépine[3] employing potassium hydroxide (A.R.), redistilled carbon disulphide and diethyl amine (Merck). The crystals of dithiocarbamate obtained were separated from the mother liquor, washed with petroleum ether to eliminate the thiuram disulphide, the ether was removed by suction and the substance preserved in a desiccator. The purity of the product was found to be over 99.5%, as determined by the gravimetric estimation[4] of the insoluble thiuram disulphide, formed by the oxidation of the known amount of dithiocarbamate by iodine. A solution containing 0.5 to 1.5 per cent of the dithiocarbamate was prepared in distilled water for use in the present investigation.

Table 1. *Results of Analysis of Dithiocarbamate with Ether as Extracting Agent for Thiuram Disulphide*

Dithiocarbamate taken g	Dithiocarbamate found g	Error g
0.0320	0.0323	+ 0.0003
0.0320	0.0326	+ 0.0006
0.0802	0.0808	+ 0.0006
0.0802	0.0799	— 0.0003
0.0802	0.0803	+ 0.0001
0.0907	0.0911	+ 0.0004
0.0907	0.0908	+ 0.0001
0.0907	0.0911	+ 0.0004
0.1484	0.1486	+ 0.0002
0.1484	0.1492	+ 0.0008
0.1484	0.1496	+ 0.0012
0.1555	0.1546	— 0.0009
0.1555	0.1558	+ 0.0003
0.1784	0.1772	— 0.0012
0.1784	0.1777	— 0.0007

Apparatus. In the present investigation, petroleum ether was used to extract out the thiuram disulphide during the titration. In order to prevent the iodine getting into the ether layer, the tip of the burette was connected with a glass capillary (20 mm in length without drawn out ends, 0.75 mm i. d. and 5 mm o. d.) by a small rubber tube. This facilitated the delivery of the iodine solution below the petroleum ether layer and at the same time acted as a stirrer.

Procedure. The dithiocarbamate solution (10 ml) was pipetted out into a 250 ml glass stoppered conical flask and neutralised with acetic acid (0.1 N) using phenolphthalein as indicator. The solution was then titrated against standard (0.025 N) iodine solution when a white precipitate of thiuram disulphide was formed in the solution. The titration was continued till a slightly brownish yellow colour was produced in the solution. About 50 ml of petroleum ether were then added and the flask shaken well until the aqueous layer became clear. The solution was then diluted by addition of 50 ml water. Freshly prepared starch solution (1 ml) was added and the titration continued by delivering the iodine solution into the aqueous layer till the appearance of a permanent blue colour. The results of analysis are given in Table 1.

The results of Table 1 show that by extracting out the thiuram disulphide by ether, the dithiocarbamate can be estimated with accuracy.

Estimation of Dithiocarbamate using Chloroform and Carbon Tetrachloride as Solvents for Thiuram Disulphide

Thiuram disulphide is soluble in chloroform and carbon tetrachloride. At the same time, it was found that dithiocarbamate also dissolved to some extent in carbon tetrachloride[1] and chloroform. Some experiments were tried to find out the feasibility of employing these solvents, which are heavier than water, for the extraction of thiuram disulphide during the estimation of dithiocarbamate. The procedure for the estimation was the same as described above, with the modification that the ordinary burette was employed for delivering the iodine solution. During the titration, it was found that continuous shaking of the solution was necessary and iodine was to be added till a permanent blue colour was obtained with starch. The results of analysis are given in Table 2.

Table 2. *Results of Analysis of Dithiocarbamate using Carbon Tetrachloride and Chloroform as Solvents for Thiuram Disulphide*

Dithiocarbamate taken	Dithiocarbamate found using	
	CCl_4	$CHCl_4$
g	g	g
0.0758	0.0757	0.0757
0.0758	0.0751	0.0757
0.1071	0.1074	0.1068
0.1071	0.1074	0.1068
0.1103	0.1109	0.1109
0.1103	0.1102	0.1109

Even though dithiocarbamate dissolves in carbon tetrachloride and chloroform, the results of analysis (Table 2) are quite satisfactory. The success of the method lies in the fact that as dithiocarbamate from the aqueous solution is oxidised by iodine, more and more of this substance passes into the aqueous phase from the organic solvent, while the thiuram disulphide formed as a result of oxidation of dithiocarbamate passes to the organic solvent from the aqueous solution. The present methods can also be applied for the estimation of the dithiocarbamate even when it is contaminated with thiuram disulphide.

Summary

Iodimetric estimation of dialkyl dithiocarbamate in alcoholic solution is not accurate. The method has not met with success for the water-soluble dithiocarbamates before. A simple and accurate iodimetric method has been developed for the estimation of water-soluble dithiocarbamates. The success of the method is due to the removal of the oxidation product which interferes during the titration with iodine.

Acknowledgement. The authors are thankful to Prof. M. R. A. Rao for his keen interest in the work.

References

[1] BODE, H.: Z. analyt. Chem. **143**, 182 (1954). — [2] CALLAN, T., and N. STRAFFORD: J. Soc. chem. Ind. **43**, 1 T (1924). — [3] DELÉPINE, M.: Bull. Soc. chim., France **3**, 643 (1908). — [4] LINCH, A. L.: Analyt. Chemistry **23**, 293 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 227 (1952). — [5] ROTH, H., and W. BECK: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 844; cf. Z. analyt. Chem. **163**, 209 (1958).

Dr. C. C. PATEL, Assistant Professor, Indian Institute of Science, Dept. of Inorganic and Physical Chemistry, Bangalore 12 (S. India)

Aus dem Hauptlaboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz

Die richtige Fehlerberechnung und die Vertrauensgrenzen indirekter Analysen

Von

PETER GÖRLICH

(Eingegangen am 12. November 1960)

Was man unter einer indirekten Analyse versteht und wie man sie auswertet, braucht nicht erklärt zu werden. Wohl aber scheinen einige Worte über die richtige Fehlerberechnung am Platze. Sie ist Aufgabe der mathematischen Statistik, deren Gedankengut und deren Arbeitsverfahren in den letzten Jahren auch in den Naturwissenschaften immer mehr Eingang gefunden haben. Der Verfasser von Arbeiten über dieses Gebiet sieht sich aber in einer schwierigen Lage: durch die stürmische Entwicklung der letzten Zeit ist die Kenntnis dieser Verfahren unter den Chemikern noch nicht gleichmäßig verbreitet; es herrscht vielfach noch Unklarheit über Grundlagen, Voraussetzungen und Grenzen. Da aber eine chemische Fachzeitschrift nicht der Ort für eine zusammenfassende Darstellung über mathematische Statistik sein kann, muß er einen Mittelweg wählen und einen gewissen Grundstock an Kenntnissen voraussetzen. Wie er auch die Höhe dieser Voraussetzungen wählt, wird er immer noch einem Teil seiner Leser unverständlich bleiben, den anderen aber schon durch die Breite seiner Erklärungen langweilen.

Wir bitten unsere Leser um Verständnis für diesen erzwungenen Mangel und verweisen bezüglich der Grundlagen auf einige einschlägige Lehrbücher[2,6,7,12].

Mathematisch gesehen handelt es sich bei den indirekten Analysen um lineare Gleichungssysteme von der Art

$$\begin{aligned}
a_{11} \cdot \bar{x}_1 + a_{12} \cdot \bar{x}_2 + \ldots\ldots\ldots + a_{1k} \cdot \bar{x}_k &= \bar{y}_1 \\
a_{21} \cdot \bar{x}_1 + a_{22} \cdot \bar{x}_2 + \ldots\ldots\ldots + a_{2k} \cdot \bar{x}_k &= \bar{y}_2 \\
\ldots\ldots\ldots

Wir werden im Anhang an einem Beispiel zeigen, daß auch Systeme mit mehr als zwei Veränderlichen in Wirklichkeit gar nicht so selten sind, als es auf den ersten Blick scheint.

Für unsere weiteren Überlegungen greifen wir eine einzelne Zeile heraus, wobei wir zur besseren Übersicht den ersten Zeiger weglassen.

$$\bar{y} = \sum_{1}^{k} a_i \, \bar{x}_i \tag{1}$$

In Gl. (1) sind die a_i feste, aus den stöchiometrischen Beziehungen herleitbare Größen und die $\bar{x}_i$ die gefundenen Analysenmittelwerte. Zur Fehlerberechnung — oder besser Abschätzung — wird nun oft folgender Ansatz gemacht: man bezeichnet mit Δx_i den „größtmöglichen Fehler von x_i" und schließt

$$\Delta \bar{y} = \sum_{1}^{k} | \, a_i \cdot \Delta \bar{x}_i \, | \, . \tag{2}$$

$\Delta \bar{y}$ nennt man dann den „größtmöglichen Fehler von y". So überzeugend und vorsichtig diese Schlußweise scheint, so falsch ist sie. Rein rechnerisch ist die Beziehung (2) richtig, aber der „größtmögliche Fehler" ist überhaupt keine bestimmte Größe, sondern bestenfalls eine zweifelhafte Annahme für etwas, wovon sich niemand eine klar umrissene Vorstellung macht. Genau das gleiche gilt vom „mittleren", „wahrscheinlichen", „durchschnittlichen" Fehler, oder wie immer diese verschwommenen Bezeichnungen lauten mögen. Die Angabe eines Fehlers kann aber vernünftigerweise nur einen einzigen Zweck haben, nämlich einen „*Vertrauensbereich*" (engl. "confidence interval") für eine Größe festzulegen; es liegt im Wesen der Statistik, daß auch diesem Vertrauensbereich nur eine begrenzte *Aussagesicherheit* zukommt und Überschreitungen durchaus möglich sind. Einen „größtmöglichen Fehler" gibt es daher nicht und seine Angabe ist sinnlos. Gl. (2) ist mathematischer Leerlauf.

Um unseren weiteren Überlegungen eine tragfähige Grundlage zu geben, machen wir nun folgende einschränkende Annahmen; wir werden aber zeigen, daß sie für die Anwendung nur in Ausnahmefällen ein Hindernis bilden.

1. Die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen sollen voneinander stochastisch unabhängig sein. Man versteht darunter, daß sich die (normalverteilten) Abweichungen der x_i von ihren Mittelwerten gegenseitig nicht beeinflussen; eine negative Abweichung von x_1 soll z. B. nicht zwangsläufig eine positive von x_2 nach sich ziehen. Dagegen sind natürlich wegen der meist vorhandenen Nebenbedingungen

$$\sum_{1}^{k} \bar{x}_i = 1; \qquad \sum_{1}^{m} \bar{y}_j = 1$$

die Mittelwerte voneinander abhängig. Diesen Sachverhalt nennt man aber *lineare* Abhängigkeit, im Gegensatz zur stochastischen.

Da es sich bei unseren Betrachtungen nur um stochastische Unabhängigkeit handelt und außerdem die Zeilen des Gleichungssystemes (1) (der „Matrix") meist nicht voll besetzt sind, können wir die Richtigkeit dieser Annahme voraussetzen.

2. Die einzelnen x_i sollen *normalverteilten* Grundgesamtheiten entstammen, das heißt, die relative Häufigkeit des Merkmalswertes x ihrer Elemente werde durch die bekannte Normalverteilung — auch „Gaußsche Glocke" genannt — beschrieben.

$$w\,(x_1 < x < x_2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}\,dx\,.$$

Wir bezeichnen diesen Sachverhalt kurz mit

$$x = N\,(\mu;\ \sigma^2)$$

in Worten: die Größe x ist normalverteilt mit dem *Mittelwert* μ und der *Streuung* σ (oder *Varianz* σ^2). Die Größen μ und σ heißen die *Parameter* der Normalverteilung und sind folgendermaßen bestimmt:

$$\mu = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_1^N x_j$$

$$\sigma^2 = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_1^N (x_j - \mu)^2\,.$$

Die Annahme normalverteilter Grundgesamtheiten beruht auf *Erfahrung* und trifft fast immer zu; sollten aber die Ergebnisse der Rechnung dauernd mit denen der Versuche im Widerspruch stehen, so ist auch diese Annahme zu überprüfen.

3. Die Grundgesamtheit soll — wenigstens annähernd — unendlich groß sein ($N \to \infty$). Auch diese Annahme ist nahezu immer erfüllt.

Beproben wir etwa einen Eisenbahnzug mit 500 t Kalkstein und brauchen zu einer Analyse 0,5 g, so enthält die Grundgesamtheit $5 \cdot 10^8/5 \cdot 10^{-1} = 10^9$ „Elemente". Sie ist also wenigstens im Vergleich zur üblichen Stichprobe von 2 . . . . 3 Elementen „unendlich" groß.

Soweit die Voraussetzungen. Nun entnehmen wir der Grundgesamtheit *Stichproben* von je n Elementen. Im Falle normalverteilter Grundgesamtheit sind deren Mittelwerte $\bar{x}_s$ wieder normalverteilt mit dem Mittelwert μ der Grundgesamtheit, aber kleinerer Varianz, nämlich σ^2/n.

$$\bar{x}_s = N\,(\mu;\ \sigma^2/n)$$

wobei

$$\bar{x}_s = \frac{1}{n} \sum_1^n x_j\,.$$

Wir bilden die Größe:

$$u = \frac{\bar{x}_s - \mu}{\sigma/\sqrt{n}}. \tag{3}$$

Sie ist, wie leicht beweisbar, normalverteilt mit dem Mittelwert 0 und der Streuung 1 (sogenannte „normierte" Normalverteilung). Lösen wir Gl. (3) nach μ auf, so erhalten wir den *Vertrauensbereich* für $\bar{x}$. Es ist notwendig, sich den Sachverhalt genau klarzumachen: wir haben aus der Stichprobe in Form von $\bar{x}_s$ einen *Schätzwert* (engl. „estimate") für das unbekannte μ der Grundgesamtheit gewonnen. Das Wort „Schätzwert" ist in diesem Zusammenhange ein Fachausdruck. Ein Schätzwert ist (abweichend vom Sprachgebrauch des täglichen Lebens) kein „geschätzter", sondern ein aus einer Formel berechneter Wert, der auf Grund statistischer Überlegungen in bestimmtem Sinne als bester Wert für die gesuchte Größe anzusehen ist. Die bekannte Verteilung von u setzt uns nun in die Lage, einen Bereich in der Umgebung von $\bar{x}_s$ anzugeben, in dem mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit das μ der Grundgesamtheit liegt. Dieser Rückschluß von der *Stichprobe* auf die *Grundgesamtheit* ist eine der Grundaufgaben der mathematischen Statistik.

$$\bar{x}_s - \frac{u \cdot \sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x}_s + \frac{u \cdot \sigma}{\sqrt{n}}. \tag{4}$$

In dieser Ungleichung (4) ist u der Argumentwert des Integrals der normierten Normalverteilung (das sogenannte „Gaußsche Fehlerintegral") für eine bestimmte vorzugebende Wahrscheinlichkeit und damit *Aussagesicherheit* $\bar{S}$. Es ist

$$\bar{S} = 100 \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-u}^{+u} e^{-u^2/2}\, du \quad \%.$$

Für $\bar{S} = 95\%$ (eine Fehlaussage unter 20) ist z. B. $u = 1{,}960$. Tafeln für dieses Integral findet man in allen in der Einleitung angegebenen Werken sowie in den meisten technischen Handbüchern und Tafelwerken. Die Vorgabe der Aussagesicherheit mit 95% hat sich in der letzten Zeit ziemlich allgemein eingebürgert.

Kehren wir zu unserer Linearkombination (1) zurück. Unter den gemachten Voraussetzungen ist $\bar{y}$ ebenfalls normalverteilt mit dem Mittelwert

$$\mu_y = \sum_1^k a_i \mu_{x_i}$$

und der Varianz

$$\sigma_y^2 = \sum_1^k a_i^2 \sigma_{x_i}^2/n_i \tag{5}$$

oder

$$\bar{y} = N\left(\sum_1^k a_i \mu_{x_i};\ \sum_1^k a_i^2 \sigma_{x_i}^2/n_i\right)$$

Der Vertrauensbereich von $\bar{y}$ ergibt sich dann aus der sinngemäßen Abänderung der Gl. (3) und der Ungleichung (4)

$$u = \frac{\bar{y} - \mu_y}{\sigma_y} = N\,(0;\ 1) \tag{6}$$

$$\bar{y} - u \cdot \sigma_y < \mu_y < \bar{y} + u \cdot \sigma_y\,. \tag{7}$$

Die Gl. (5) führt den Namen „Gaußsches Fehlerfortpflanzungsgesetz" und kann *nur dann* zur Berechnung der Vertrauensgrenzen herangezogen werden, wenn die Parameter σ_{xi} der *Grundgesamtheit* gegeben sind. Diese wichtige Einschränkung wird im Schrifttum nicht immer genügend betont. Hier erhebt sich nun das große Hindernis für die Anwendung der einfachen Gl. (6) und (7): die Parameter σ_{xi} sind kaum je mit hinreichender Sicherheit bekannt. Wir müssen daher an ihrer Stelle ebenfalls den aus der Stichprobe gewinnbaren *Schätzwert* verwenden; dieser heißt *Standardabweichung* (engl. „standard deviation") s_x und ist folgendermaßen festgelegt:

$$s_x{}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_1^n (x_j - \bar{x})^2\,.$$

Verwenden wir nun in Gl. (3) s_x an Stelle von σ_x und bilden die Größe

$$t = \frac{\bar{x}_s - \mu}{s_x/\sqrt{n}} \neq N\,(0;1) \quad !!! \tag{8}$$

so ist diese *nicht* mehr normalverteilt. Ihre Verteilungsdichte führt den Namen t-Verteilung oder Student-Verteilung (nach dem Decknamen ihres Urhebers); die Argumentwerte ihres Integrals für vorzugebende Sicherheit (Tafeln z. B. bei GRAF u. HENNING[5]) hängen auch noch von den sogenannten *Freiheitsgraden* f ab. In unserem obigen Falle ist $f = n\text{-}1$. Für $f \to \infty$ geht die t-Verteilung in die Normalverteilung über, denn es ist ja

$$\lim_{n \to \infty} s_x{}^2 = \sigma_x{}^2$$

Für die meisten Zwecke hinreichend genau ist das schon für $n > 30$ der Fall. Der Vertrauensbereich von $\bar{x}$ wird damit als Gegenstück zu Gl. (4):

$$\bar{x}_s - \frac{s_x \cdot t_{n-1}}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x}_s + \frac{s_x \cdot t_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

Beispiel: für eine Stichprobe vom Umfang $n = 2$ und 95%ige Sicherheit mit $t_{1,95} = 12{,}71$

$$\bar{x}_s - 8{,}99 \cdot s_x < \mu < \bar{x}_s + 8{,}99 \cdot s_x$$

gegenüber

$$\bar{x}_s - 1{,}39 \cdot \sigma_x < \mu < \bar{x}_s + 1{,}39 \cdot \sigma_x$$

bei Kenntnis von σ_x und Verwendung der Normalverteilung. Die Unsicherheit ist also durch Verwendung des Schätzwertes an Stelle des genauen bei gleicher Aussagesicherheit über 6mal so groß geworden! Dieses Beispiel zeigt eindringlich, wie zweifelhaft der Mittelwert aus den üblichen 2 Parallelbestimmungen ist.

Versuchen wir nun Gl. (8) sinngemäß nach dem Vorgang von Gl. (5) auf mehrere Veränderliche zu erweitern, so erhebt sich eine neue Schwierigkeit: die Größe

$$r = \frac{\bar{y} - \mu_y}{\sqrt{\sum_1^k a_i^2 s_{x_i}^2/n_i}}$$

ist *nur dann* t-verteilt mit $\sum_1^k n_i - k$ Freiheitsgraden, wenn die einzelnen $a_i^2 \cdot s_{x_i}^2$ *ein- und derselben* Grundgesamtheit angehören, d. h. wenn ihnen allen dasselbe σ_x zugrunde liegt. Das wäre aber selbst dann nicht der Fall, wenn die a_i zufällig untereinander gleich wären, denn die Schätzwerte s_{x_i} entstammen gänzlich *verschiedenen* Grundgesamtheiten — der eine z. B. einer Wasserbestimmung, der andere einer Schwefelbestimmung; sie sind also in gewissem Sinne sogar „dimensionsfremd". Eine allfällige Gleichheit der $a_i^2 \cdot s_{x_i}^2$ wäre reiner Zufall. Die Erweiterung des t-Testes in seiner üblichen Form auf unsere Fragestellung ist also unzulässig.

Die Verteilungsdichte der Größe r wurde schon mehrfach untersucht, so von Welch[9,10] und Fisher[4]; für den Fall von 2 Summanden wurden auch schon Integraltafeln berechnet (Aspin[1]). Ihrer Anwendung würden aber selbst bei größerer Verbreitung Schwierigkeiten entgegenstehen, denn die Werte hängen nicht nur von den k verschiedenen Freiheitsgraden, sondern auch von den Verhältnissen der einzelnen s_{x_i} untereinander ab. Sie wären also schon für kleine k-Werte sehr umfangreich und unübersichtlich.

Welch[10] hat aber gezeigt, daß die t-Verteilung wenigstens näherungsweise gilt, wenn für die Zahl der Freiheitsgrade nicht $f = \sum_1^k n_i - k$ angenommen wird, sondern der Ausdruck

$$1/f = \frac{\sum_1^k \frac{1}{n_i - 1} \cdot (a_i^2 s_{x_i}^2/n_i)^2}{\left(\sum_1^k a_i^2 s_{x_i}^2/n_i\right)^2} \tag{9}$$

d. h., wenn die Kehrwerte der einzelnen Freiheitsgrade mit den Quadraten der relativen Varianzanteile „gewichtet" werden.

Wir gewinnen also den Vertrauensbereich von $\bar{y}$ auf folgende Weise: wenn

$$s_{\bar{y}}^2 = \sum_1^k a_i^2 s_{x_i}^2/n_i\,, \tag{10}$$

dann ist

$$\bar{y} - s_y \cdot t_f < \mu_y < \bar{y} + s_y \cdot t_f,$$

wobei für die t-Werte die nach Gl. (9) berechneten Freiheitsgrade zu verwenden sind.

Der geschilderte Rechenaufwand mag für eine einfache Analyse groß erscheinen. Dem sei aber entgegengehalten, daß ja nicht der Sachverhalt durch die statistische Behandlung verwickelt wird, sondern der an sich verwickelte Sachverhalt eben eine etwas umfangreichere statistische Behandlung erfordert. Es ist weit sinnvoller, mit mehr Rechenarbeit ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten, als mit aus der Luft gegriffenen Schätzungen nach Art der Gl. (2) ein inhaltsleeres, nur deswegen, weil es müheloser zugänglich ist. Das wäre genau so widersinnig, wie das auf die technische Analytik geprägte Spottwort: „Lieber ein falsches Ergebnis gleich, als ein richtiges in drei Tagen."

Zum Abschluß seien noch einige Worte über die Größen s_{x_i} gestattet. Es ist eine jedem Analytiker geläufige Binsenweisheit, daß für die Beweiskraft seiner Arbeit die richtige *Probenahme* entscheidend ist. Weniger bekannt ist allerdings, daß zwar das $\bar{x}$ seiner Stichprobe ein richtiger („unbiased") Schätzwert für das μ der Grundgesamtheit ist, dagegen aber das s_x auch bei richtiger Probenahme noch lange kein einwandfreier Schätzwert für σ_x sein muß. Zu s_x gehören nämlich nicht nur die Analysenstreuung selbst, wie oft fälschlich angenommen wird, sondern auch die Streuungsanteile der einzelnen Probenahmestufen, wie Wagenbeprobung, Auskreuzen usw.; erst wenn auch diese ermittelt worden sind, gestatten die vorangegangenen Überlegungen den richtigen Rückschluß von der Stichprobe auf die Grundgesamtheit, also das, was der eigentliche Zweck jeder analytischen Arbeit ist. Auf diese Tatsache hat vor allem STANGE[8] hingewiesen. In der genannten Arbeit findet sich auch eine Anweisung, wie die richtigen Werte für die s_{xi} zu ermitteln sind.

Rechentechnik

Zur zahlenmäßigen Erledigung eines bestimmten Beispiels bedient man sich mit Vorteil der Schreibweise der *Matrizenrechnung* (vgl. dazu z. B. [11,12]); durchgehend ist dies ohne Zwang aber nicht möglich. Wir werden daher in einigen Stufen auf ihre Ausdrucksweise verzichten und eine andere Symbolik verwenden. Die Matrizenrechnung gestattet, den verhältnismäßig verwickelten Rechengang weitgehend schematisch, sozusagen „selbsttätig", ablaufen zu lassen. Dadurch wird nicht nur die Kürze und Übersicht erhöht, sondern auch eine weitgehende Sicherheit vor Rechenfehlern gewährt. Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß sich die Zahlenrechnung nicht auch in der herkömmlichen Art durchführen ließe.

(Im folgenden wird einigemale das Wort Vektor gebraucht; es handelt sich um einen Fachausdruck der Matrizenrechnung für einreihige Matrizen. Mit den bekannten Vektoren der Mechanik haben sie in unserem Zusammenhang nur den Namen gemeinsam.)

1. Ausrechnung der $\bar{y}$:

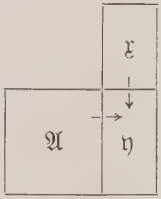
Es sei der Vektor $\mathfrak{x} = (\bar{x}_1;\ \bar{x}_2;\ \bar{x}_3;\ \ldots\ldots\ \bar{x}_k)$

und $\mathfrak{y} = (\bar{y}_1;\ \bar{y}_2;\ \bar{y}_3;\ \ldots\ldots\ \bar{y}_m)$

ferner sei $\mathfrak{A} = (a_{ik})$ die „Analysenmatrix". Dann ist

$$\mathfrak{A}\mathfrak{x} = \mathfrak{y} \text{ oder in der Anordnung von FALK}^3\text{:}$$

Vergleiche Zahlenbeispiel 1 im Anhang



2. Errechnung der Vertrauensbereiche:

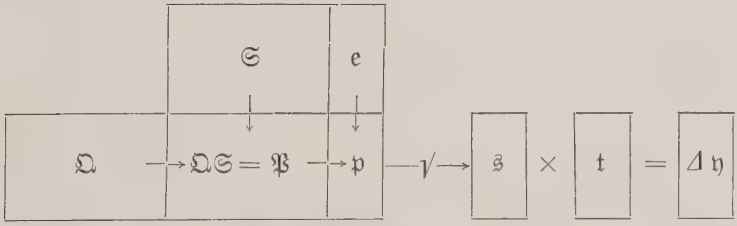
Wir bilden eine Matrix $\mathfrak{Q}$ nach folgender Vorschrift:

$$(q_{ik}) = (a_{ik}^2)$$

und eine Diagonalmatrix $\mathfrak{S}$ mit den Elementen

$$\mathfrak{S} = \begin{bmatrix} s_{x_1}^2/n_1 & & & \\ & s_{x_2}^2/n_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & s_{x_k}^2/n_k \end{bmatrix}$$

Dann ist entsprechend der Gl. (10):



Die Matrix $\mathfrak{Q}\mathfrak{S} = \mathfrak{P}$, die wir *Fehlermatrix* nennen wollen, gestattet die Abschätzung, wie die einzelnen Bestimmungen die Unsicherheit des Gesamtergebnisses beeinflussen. Fälschlich geschieht dies meist schon an der Matrix $\mathfrak{A}$ selbst, aus der dann auch die Schlüsse über Wert und Unwert eines bestimmten indirekten Analysenverfahrens gezogen werden. Es kann sich aber sehr wohl ein großes a_{ik}^2 mit einem kleinen $s_{x_i}^2/n_i$ verbinden und umgekehrt, wodurch diese Schlüsse hinfällig werden.

Der Vektor $\mathfrak{p}$ hat die Komponenten

$$\mathfrak{p} = (s_{y_1}^2;\ s_{y_2}^2;\ \ldots\ldots\ s_{y_m}^2) \qquad \text{Vgl. Gl. (10).}$$

Die Wurzeln aus diesen Größen bilden dann die Komponenten des Vektors

$$\dot{\mathfrak{s}} = (s_{y_1};\ s_{y_2};\ \ldots\ldots\ s_{y_m}).$$

Durch Multiplikation mit den zugehörigen Integralwerten der t-Verteilung (Vektor $\mathfrak{t}$) erhält man dann die Vertrauensgrenzen $\Delta\mathfrak{y}$ des Vektors $\mathfrak{y}$.

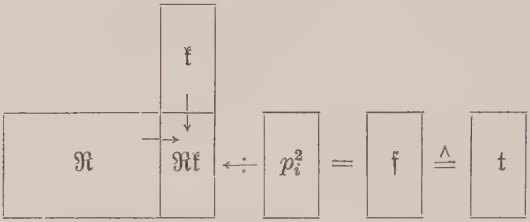
Die zu den einzelnen t gehörigen Freiheitsgrade erhält man auf folgendem Weg: man bildet aus $\mathfrak{P}$ eine Matrix $\mathfrak{R}$ nach folgender Vorschrift

$$(r_{ik}) = (p_{ik}^2)$$

und einen Vektor $\mathfrak{k}$ mit den Komponenten

$$\mathfrak{k} = [1 : (n_1 - 1);\ 1 : (n_2 - 1);\ \ldots\ldots\ 1 : (n_k - 1)]$$

Dann ist



Dividiert man die quadrierten Komponenten des Vektors $\mathfrak{p}$ durch die entsprechenden des Vektors $\mathfrak{R}\mathfrak{k}$, so erhält man die Freiheitsgrade für die an entsprechender Stelle stehenden t-Werte. Vergleiche Zahlenbeispiel 2 im Anhang.

Anhang

Zahlenbeispiel:

Analyse eines Gipssteines auf folgende Bestandteile:

$$H_2O;\ SO_3;\ CO_2;\ CaO;\ MgO$$

daraus sind zu errechnen:

$$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O;\ CaSO_4;\ CaCO_3;\ MgCO_3;\ MgO\text{-Rest}.$$

Gefunden wurden folgende Werte (in Gew.-%):

	Anzahl der Bestimmungen n_i	Mittelwerte $\bar{x}_i$	Standard-abweichungen $\pm s_{xi}$
H_2O	2	17,10	0,052
SO_3	3	39,61	0,158
CO_2	4	3,63	0,076
CaO	2	29,58	0,079
MgO	2	2,82	0,104

Es ist

$(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O) = 4{,}7786 \cdot (H_2O)$
$(CaSO_4) = 1{,}7004 \cdot (SO_3) - 3{,}7786 \cdot (H_2O)$
$(CaCO_3) = 1{,}7848 \cdot (CaO) - 1{,}2501 \cdot (SO_3)$
$(MgCO_3) = 1{,}0533 \cdot (SO_3) + 1{,}9162 \cdot (CO_2) - 1{,}5038 \cdot (CaO)$
$(MgO\text{-Rest}) = (MgO) + 0{,}7190 \cdot (CaO) - 0{,}5036 \cdot (SO_3) - 0{,}9162 \cdot (CO_2)$

Zahlenbeispiel 1

					17,10	H_2O
					39,61	SO_3
					3,63	CO_2
					29,58	CaO
					2,82	MgO
4,7786					81,71	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
— 3,7786	1,7004				2,74	$CaSO_4$
	— 1,2501		1,7848		3,28	$CaCO_3$
	1,0533	1,9162	— 1,5038		4,19	$MgCO_3$
	— 0,5036	— 0,9162	0,7190	1,0000	0,81	MgO-Rest

Zahlenbeispiel 2

Zur besseren Übersicht ist die Rechnung in Einheiten der zweiten Dezimale der s_{x_i} durchgeführt!

| | | | | | |

Ergebnis für 95%ige Sicherheit:

$$79{,}5\% < CaSO_4 \cdot 2\,H_2O < 83{,}9\%$$
$$2{,}08\% < CaSO_4 < 3{,}40\%$$
$$2{,}80\% < CaCO_3 < 3{,}76\%$$
$$3{,}83\% < MgCO_3 < 4{,}55\%$$
$$0{,}48\% < \text{MgO-Rest} < 1{,}14\%$$

Literatur

[1] Aspin, A. A.: Biometrika (London) **36**, 290 (1949). — [2] Davies, O. L.: Statistical Methods in Research and Production with Special Reference to the Chemical Industry, Oliver and Boyd, London 1957. — [3] Falk, S.: Z. angew. Math. Mechan. **31**, 152 (1951). — [4] Fisher, R. A.: Annals Eugenics **9**, 174 (1939). — [5] Graf, U., u. H.-J. Henning: Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953. — [6] Graf, U., u. H.-J. Henning: Statistische Methoden bei textilen Untersuchungen, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1952. — [7] Linder, A.: Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure, Birkhäuser-Verlag, Basel 1951. — [8] Stange, K.: Mitt. math. Statistik. **1954**, 204. — [9] Welch, B. L.: Biometrika (London) **34**, 28 (1947). — [10] Welch, B. L.: Biometrika (London) **36**, 293 (1949). — [11] Zurmühl, R.: Matrizen, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957. — [12] Zurmühl, R.: Praktische Mathematik, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957.

Dr. Peter Görlich, Hauptlaboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke A.G., Linz/Donau, St. Peter 224

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Flammenphotometrie. S. Fukushima[1] berichtet über den *Mechanismus der gegenseitigen Beeinflussungen der Alkalimetalle in der Flammenphotometrie.* In einer früheren Arbeit[2] hat der Autor bereits die Untersuchungsmethode zur Aufklärung des Strömungsmechanismus beschrieben. Durch getrennte Zerstäubung von Analysen- und Störelement kann gezeigt werden, daß die Beeinflussung der *Natrium-*, *Lithium-*, *Rubidium-* und *Caesiumemission durch Kalium* auf eine Verschiebung des Gleichgewichts in der Gasphase und/oder eine Flammentemperaturänderung zurückzuführen ist. Die Bestimmung der Ortsabhängigkeit der Emission und der Eichkurven lassen Gleichgewichtsverschiebungen vermuten. Unmittelbar über der Brennermündung sind die Störungen am geringsten und die Intensitäten am höchsten. Über die Saha-Gleichung zeigt der Verf., daß an dieser Stelle eine außergewöhnlich kleine Ionisation der Elemente stattfindet. Da andererseits eine Temperaturmessung an dieser Stelle wesentlich höhere Temperaturen ergab als sie dem Ionisierungsgrad entsprechen, vermutet der Verf., daß eine zu kleine Ionisationsgeschwindigkeit die Ionisierung kurz oberhalb der Brennermündung verhindert. Für die Praxis ist wesentlich, daß die gegenseitigen Störungen der Alkalien vermieden werden können, wenn nur die Region unmittelbar über dem Brenner zur Analyse benutzt wird.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 332—343. Fac. of Sci., Osaka Univ., Nakanoshima, Osaka (Japan). — [2] Fukushima, S.: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 596; vgl. diese Z. **174**, 126 (1960). F. Rosendahl

R. Avni und C. Th. J. Alkemade[1] haben den *Einfluß von Aceton, Methanol und n-Propanol auf die Flammentemperatur und die Natriumanregung in einer Acetylen-Luftflamme* untersucht. Die Verff. benutzten für ihre Untersuchung zwei parallel arbeitende indirekte Zerstäuber und einen Mekerbrenner, wobei in einem Zerstäuber die wäßrige Natriumlösung und in dem anderen die Wasser-Lösungsmittelmischung zerstäubt wird. Dadurch können die Effekte wie Veränderung der Viscosität usw. ausgeschaltet werden. Die Flammentemperaturen werden nach der Linienumkehrmethode gemessen. Die maximale Flammentemperatur wird durch die Zugabe der Lösungsmittel nicht wesentlich beeinflußt. Das Maximum verschiebt sich lediglich bei konstanter Luftzufuhr zu kleineren Acetylendurchsätzen. Aus der Änderung der Flammentemperatur kann mit Hilfe der thermodynamischen Daten der Verbrauch des organischen Lösungsmittels errechnet werden, und die so errechneten Werte stimmen mit den gemessenen Werten gut überein. Der Einfluß der organischen Lösungsmittel auf die Natriumemission kann weitgehend auf die Temperaturänderung in der Flamme zurückgeführt werden. Bei gemeinsamer Zerstäubung des organischen Lösungsmittels und der Natriumlösung ist der Einfluß auf die Natriumemission ungleich größer und verwickelter und beruht auf veränderten Zerstäubungsbedingungen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 460—471. Physical Lab., State Univ. Utrecht (Holland). F. Rosendahl

Einen Überblick und Ausblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Infrarotanalyse für die organische Strukturbestimmung gibt C. La Lau[1]. Grundsätzliches und die Leistungsfähigkeit der Methode werden an einigen typischen Beispielen erörtert.

Einen ähnlichen kurzen Überblick für die *Steroidchemie* gibt L. A. van Dijk[2]. Hier kann die IR-Untersuchung besonders wertvoll sein, da stereochemische Probleme auf anderem Wege bisher äußerst schwer zu lösen sind.

[1] Chem. Weekbl. **56**, 133—134 (1960) [Holländisch]. Koninklijke Shell Lab., Amsterdam (Holland). — [2] Chem. Weekbl. **56**, 135—136 (1960) [Holländisch]. N. V. Organon, Oss (Holland). Margot Zimmermann

Einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Diffraktionsanalyse bei organischen Verbindungen gibt C. H. MacGillavry[1]. Die Diffraktionsanalyse kann mit Röntgenstrahlen, mit Elektronen oder mit Neutronen ausgeführt werden. *Röntgenstrahlen* sind für die Untersuchung von Gasen nicht gut geeignet, dagegen besser für Flüssigkeiten und Kristalle. *Elektronenstrahlen* geben nur gute Ergebnisse bei Gasen, *Neutronenstrahlen* sind besonders vorteilhaft zur Bestimmung von Kristallen, insbesondere für die Bestimmung von Wasserstoffatomen im Kristallverband. Mit Hilfe der Diffraktionsanalyse können bei Kristallen aus dem Beugungsbild die Größe der Elementarzelle, daraus die Masse und schließlich das Molekulargewicht bestimmt werden. Die Methode ist besonders erfolgreich bei Molekulargewichten zwischen 500 und 1000. Andererseits kann auf gleichem Wege bei bekanntem Molekulargewicht die Eigensymmetrie des Moleküls bestimmt werden. Die Diffraktionsanalyse ist außerdem geeignet zur Ermittlung von Größe und Form des Moleküls und Periodizitäten innerhalb des Moleküls. Die vollständige Strukturanalyse von ganz oder teilweise unbekannten Molekülen ist meist nur möglich unter Zuhilfenahme anderer Informationen, die chemisch, spektroskopisch oder durch Gruppenanalyse erhalten worden sind. Die wichtigste Aufgabe der Diffraktionsanalyse ist zweifellos die Aufklärung von Einzelheiten der Struktur in schon bekannten Molekülen, von Atomabständen, räumlicher Anordnung u. ä. Damit kann man Aussagen machen über *Komplexe, Addukte, Wasserstoffbrücken* und *sterische Hinderung*.

[1] Chem. Weekbl. **56**, 127—129 (1960) [Holländisch]. Gem. Univ. Amsterdam (Niederlande). Margot Zimmermann

Zur kinematischen Untersuchung von Kristallstrukturumwandlungen mit Debye-Scherrer-Aufnahmen ist ein hohes zeitliches Auflösungsvermögen erforderlich, und damit sind Belichtungszeiten von weniger als 10 sec notwendig. R. E. Thun, J. Johnson, B. H. Krause und E. A. Meredith[1] schlagen deshalb vor, die allgemein üblichen Belichtungszeiten von 1 Std durch Verwendung einer Bildverstärkerröhre herabzusetzen. Die Verff. bauten eine Anordnung, die in eine normale 11,46 cm-Norelco-Pulverkamera eingesetzt werden kann und bei der die Röntgenstrahlen statt auf den Film auf einen Fluorescenzschirm fallen, der unmittelbar vor einer sehr lichtstarken Linse (de Oude Delft Rayxar E 50/0,7/1,6) montiert ist. Diese Linse bildet das Leuchtbild im Verhältnis 1 : 1 auf die Kathode einer zweistufigen Bildverstärkerröhre RCA No C 73458 A ab, die bei 14 kV Beschleunigungsspannung eine Intensitätsverstärkung von ca. 1250 liefert. Das Bild auf dem Bildschirm wird dann mit einer 35 mm-Exacta-Kamera photographiert. Die Anordnung ist so aufgebaut, daß ein Winkelbereich von $\Delta(2\vartheta) = 50°$ aufgenommen werden kann. Für diese Anordnung errechnen die Verff. eine totale Bildverstärkung von 1:1 und kommen auch entsprechend auf eine Belichtungszeit von 1 Std. Damit wird zwar die angestrebte Verringerung der Belichtungszeit noch nicht erreicht, doch die Verff. können zeigen, daß dieser Weg grundsätzlich zum Ziel führt. Der schlechte Verstärkungsfaktor ist im wesentlichen durch das geringe Öffnungsverhältnis der normalen Exacta-Kamera bedingt, die die totale Verstärkung um den Faktor 0,008 wieder herabsetzt. Die Verff. beabsichtigen, statt der Kamera ein lichtstarkes Objektiv analog dem benutzten de Oude Delft Rayxar und Röntgenfilm höherer Steilheit zu benutzen und so den Verstärkungsfaktor auf 10^2 heraufzusetzen. Neuere Entwicklungen der Bildverstärkerröhren oder zwei Röhren in Serie geschaltet, sollten nach Ansicht der Verff. eine Verstärkung von 1 bis 2×10^4, statt 1250 des verwendeten Röhrentyps, liefern und somit größere Kameradurchmesser und höhere Winkelauflösung ermöglichen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 939—941 (1960). U.S. Army Engineer Res. and Development Labs. Fort Belvoir, Va. (USA). F. Rosendahl

Einen Überblick über die Grundbegriffe einiger in der Analyse organischer und anorganischer Stoffe gebräuchlicher differentieller Migrationsverfahren gibt H. Michl[1]. Besprochen werden Gas-, Papier- und Säulenchromatographie, Ionenaustausch, Elektrophorese, Gegenstromverteilung, Massenspektrometrie und Gelfiltration (69 Zitate).

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **61**, 129—132 (1960). Analyt. Inst., Univ. Wien (Österreich). H. Hartkamp

Über die Anwendung von Integratoren in der Gaschromatographie berichten U. Schwenk, H. Hachenberg und E. Schneck[1]. Bei gaschromatographischen Analysen gasförmiger und flüssiger Substanzen werden die erhaltenen Spannungs-Zeitdiagramme entweder durch Ausmessen der Peakhöhe oder Peakfläche ausgewertet. Bei der Höhenauswertung ist nur in einem sehr kleinen Bereich eine strenge Linearität zwischen Peakhöhe und Konzentration gegeben. Das zweite Verfahren ist relativ zeitraubend, so daß versucht wurde, die Integration der Fläche unter der Kurve mit einem kommerziellen Integrator durchzuführen. Geprüft wurden 2 Modelle, der „Instron Automatic-Integrator", der die Ablesung des Flächenwerts an einem Zählwerk gestattet, sowie ein Modell (Knott, München), das die Integrationskurve schreibt. Das zweite Modell liefert durch die geschriebenen Kurven Unterlagen zur Kontrolle und für die Dokumentation. Man muß jedoch die Integrationskurven ausmessen und bei schlecht getrennten Peaks die Wendepunkte festlegen. Beim Vergleich beider Geräte konnte festgestellt werden, daß bei

guter Genauigkeit ein erheblicher Zeitgewinn bei Routineanalysen zu verzeichnen ist, selbst wenn sich mehrere Peaks überschneiden. Es muß lediglich für eine sorgfältige Konstanthaltung der Apparatebedingungen, wie Temperatur, Trägergasgeschwindigkeit, Zellenstrom usw. gesorgt werden, weil die dadurch hervorgerufenen Nullpunktsschwankungen des Geberschreibers vom Integrator mitintegriert werden. Eine ausführliche Beschreibung der Wirkungsweise der Integratoren sowie mehrere Vergleichsanalysen ergänzen das Original.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 33—38 (1960). Farbwerke Hoechst, Frankfurt/M.-Höchst. H. Zimmer

Papierchromatographie. J. C. Giddings, G. H. Stewart und A. L. Ruoff[1] haben eine *Theorie zur Beschreibung des Laufmittel- und Substanztransportes in Papierchromatogrammen* entwickelt, die den experimentellen Befunden recht genau entspricht. Die zur Berechnung von R_f-Werten häufig benutzte Gleichung $R_f = A_M/(\alpha A_S + A_M)$, worin α der Verteilungskoeffizient der transportierten Substanz zwischen der mobilen und der stationären Phase, A_M und A_S die Querschnitte der mobilen und der stationären Phase sind, setzt voraus, daß 1. die Laufmittelgeschwindigkeit am Ort der Substanz gleich derjenigen an der Front ist und daß 2. das Verhältnis A_M/A_S am Ort des Fleckens unabhängig von dessen Lage konstant ist. Die erste Bedingung ist nie erfüllt, die zweite läßt sich in horizontal laufenden Chromatogrammen annähern. Die Laufmittelkonzentration w (g Laufmittel/g Papier) im Abstand z von der Eintauchstelle ergibt ein parabolisches, von der Entwicklungsdauer (Laufstrecke z_f der Front) abhängiges Konzentrationsprofil. Die an ein und demselben System Laufmittel + Papier mit verschiedenen Laufzeiten gewonnenen Konzentrationsprofile lassen sich durch Einführung des reduzierten Abstandes z/z_f normieren. Aus diesem reduzierten Abstand $z/z_f = y$ und einer für das jeweilige System charakteristischen Konstanten $c = \alpha \cdot w/(A_M/A_S)$ lassen sich die örtlichen Werte für die Laufmittelgeschwindigkeit und die Wanderungsgeschwindigkeit der Substanz ableiten. Unter Berücksichtigung des Abstandes s_0 zwischen Eintauchstelle und Startlinie und nach Einführung der reduzierten Koordinaten $S = s/s_0$ (s = Abstand zwischen Eintauchstelle und Fleckenmitte) und $Z = z_f/s_0$ erhält man schließlich den Ausdruck $(S-1)/(Z-1) = R_f$. Über $z_f^2 = x \cdot t$ (x = Strömungsbeiwert) läßt sich R_f als Zeitfunktion darstellen. — Die Ableitung, deren Einzelheiten man im Original nachlesen möge, gilt nur bei horizontal laufenden Streifenchromatogrammen, also bei Abwesenheit äußerer Kraftwirkungen. Wegen der theoretischen Behandlung von Rundfilterchromatogrammen sei ebenfalls auf das Original verwiesen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 239—251 (1960). Dep. Chem., Univ. Utah, Salt Lake City, Utah (USA). H. Hartkamp

A. L. Ruoff und J. C. Giddings[1] setzen ihre theoretischen Erörterungen zur Aufklärung der Transportvorgänge in Papierchromatogrammen mit der Untersuchung geometrischer Einflüsse (Rundfilter-, Streifenchromatogramme) auf die Laufmittelgeschwindigkeit und deren Beeinflussung durch die Vorsättigung (Äquilibrierung) des Papieres fort. Die von den Verff. abgeleiteten Funktionen geben die experimentellen Befunde gut wieder.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 438—442 (1960). Dep. Mechanics and Materials, Cornell Univ., Ithaca, N.Y., und Dep. Chem., Univ. Utah, Salt Lake City, Utah (USA). H. Hartkamp

Zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen verwenden L. Szalai und S. Szöke[1] ein Zeiss-Leukometer. Das Prinzip des Gerätes ist folgendes: Eine Lichtquelle beleuchtet das in die Öffnung einer Ulbrichtschen Kugel gelegte

Chromatogramm und die innere weiße Fläche einer zweiten ähnlichen Kugel. Die in die Vergleichskugel einfallende Lichtmenge kann mit Hilfe einer Blende meßbar verändert werden. Hinter beiden Kugeln befinden sich Photozellen, die ihren Strom an ein Fadenelektrometer übertragen, dessen Fadenbild in starker Vergrößerung beobachtet wird. Man stellt auf Gleichheit des Photostroms ein und kann die Remission der untersuchten Fläche an der Meßtrommel ablesen. Die Bestimmungsgenauigkeit liegt innerhalb von 5% und ist damit sehr gut. Der Chromatogrammfleck soll einen Durchmesser von höchstens 3,5 cm haben. Für kleinere und dicht nebeneinanderliegende Flecken sind Zusatzblenden verschiedener Größe vorhanden. Die Verff. haben Aminosäuregemische mit 10 Komponenten untersucht. Dabei werden die Hydrolysate mehrere Male hintereinander chromatographiert, wobei die R_f-Werte mit jeder Wiederholung ansteigen. So sind durch mehrmalige Wanderung (bis zu 7 mal) auch die sonst schwer zu trennenden *Aminosäuren Glykokoll, Serin* und *Asparaginsäure* gut trennbar. Als Laufmittel dient n-Butanol-Eisessig-Wasser (70:15:15). Die Flecken werden mit Ninhydrin sichtbar gemacht und nach 2—3 Std bei 522 nm vermessen. Zum Vergleich wird eine substanzleere Stelle dicht neben dem Fleck mit ausgemessen.

[1] Nahrung **3**, 737—743 (1959). Ungar. Landesanstalt Getreide-Mehlforsch., Budapest (Ungarn). MARGOT ZIMMERMANN

Papierchromatographie anorganischer Anionen mit Acetatpuffern. Einige anorganische Anionen laufen nach Beobachtungen von E. PLUCHET und M. LEDERER[1] in Papierchromatogrammen, denen als Laufmittel wäßrige Acetatpufferlösungen dienen (10% Natriumacetat + 10% Essigsäure), nicht mit der Laufmittelfront ($R_f = 1$), sondern mit den nachstehend aufgeführten, im aufsteigenden Verfahren auf Whatman-Papier Nr. 3 MM gemessenen, merklich kleineren R_f-Werten: WO_4^{2-} 0,95; CrO_4^{2-} 0,64; MoO_4^{2-} 0,66 (Schwanzbildung); SeO_3^{2-} 0,87; TeO_3^{2-} 0,66; VO_3^- 0,54; TeO_4^{2-} 0,89; BO_3^{3-} 0,87; AsO_4^{3-} 0,98; AsO_3^{3-} 0,86; Cl^- 0,87; Br^- 0,86; J^- 0,83; SCN^- 0,77; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1,0; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1,0; $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ 1,0; PO_4^{3-} 1,0. — Als Ursache dieser verzögerten Wanderung, die sich in einigen Fällen zu analytischen Trennungen ausnutzen läßt (Trennungen VO_3^-—WO_4^{2-}; TeO_3^{2-}—SeO_3^{2-}; AsO_3^{3-}—AsO_4^{3-}), sehen die Verff. einen Aussalzmechanismus an, da die R_f-Werte nicht erkennbar von der eingesetzten Substanzmenge, vom Mengenverhältnis Laufmittel: Papier, von der Fließgeschwindigkeit und vom p_H-Wert (außer bei polymerisierenden Anionen) abhängen, wohl aber von der Konzentration des Laufmittelpuffers und von der Natur des Kations (Li, Na oder K) im Laufmittelpuffer.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 290—296 (1960). Inst. Radium, Lab. Curie Paris (Frankreich). H. HARTKAMP

Der Mechanismus der Aussalzchromatographie[1] organischer Stoffe an Kationen- und Anionenaustauschern wurde von A. BREYER und W. RIEMAN III[2] am Beispiel der *Trennung von Propanon, Butanon und 2-Pentanon* untersucht. Die für die aussalzchromatographischen Trennungen entscheidenden Verteilungszahlen C und die Aussalzkonstanten k, die über die Beziehung $\log C = \log C_0 + kM$ mit den Eigenschaften des jeweiligen Austauschers und Elutionsmittels verknüpft sind (C_0 = Verteilungszahl bei Verwendung von Wasser als Elutionsmittel, M = molare Konzentration des Aussalzelektrolyten), hängen stark von den experimentellen Bedingungen ab. Bei Anionenaustauschern (Dowex 1) steigen $\log C_0$ und k mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Austauschers an. Bei Kationenaustauschern (Dowex 50) sinken mit zunehmender Vernetzung die Werte von $\log C_0$ zunächst stark ab, steigen aber bei stark vernetzten Austauschern wieder an; die Aussalzkonstante k ist vom Vernetzungsgrad des Austauschers unabhängig,

sofern dieser mindestens 8% beträgt. C_0 und k hängen ferner von der Art des Gegenions am Austauscher und von der Zusammensetzung des Aussalzelektrolyten ab. Die Werte von k setzen sich additiv aus Ioneninkrementen zusammen, für welche die Verff. nach Festsetzung von $k_{\text{Nitrat}} = 0$ Zahlenwerte angeben. Bei gegebenem Aussalzelektrolyten steigen die an Kationenaustauschern mit verschiedenen Gegenionen ermittelten Werte von $\log C_0$ linear vom Propanon zum 2-Pentanon an. Die Größe des auf eine CH_2-Gruppe entfallenden Inkrementes ist vom Gegenion des Austauschers unabhängig. Aus den beschriebenen Befunden leiten die Verff. Schlüsse auf den Mechanismus der Aussalzchromatographie ab. Einzelheiten hierzu möge man im Original nachlesen.

[1] Über Aussalzchromatographie vgl. diese Z. **162**, 364 (1958); **164**, 420, 454 (1958); **167**, 359 (1959); **172**, 363 (1960); **176**, 124 (1960). — [2] Talanta (London) **4**, 67—74 (1960). Ralph G. Wright Chem. Lab., Rutgers, State Univ., New Brunswick, N. J. (USA). H. Hartkamp

Die Trennung von Kationen an einem Kationenaustauscher (Dowex 50, 100—200 mesh) führen J. S. Fritz und S. K. Karraker[1] durch Elution mit Äthylendiammoniumperchloratlösung aus. Die Lösungen werden durch Zusatz von Perchlorsäure auf p_H 2,0 eingestellt. Die meisten zweiwertigen Kationen werden durch 0,1 m Lösung, dann die dreiwertigen einschließlich *Barium* und *Blei* durch 0,5 m Lösung eluiert, während hierbei *Wismut*, *Thorium* und *Zirkonium* quantitativ auf dem Austauscher haften bleiben. In 3 graphischen Darstellungen sind die Mengen Elutionslösung angegeben, die von den beiden Medien für die verschiedenen Kationen und die Säulenhöhen von 8 bzw. 16 cm (bei 12 mm ⌀) bei Raumtemperatur bzw. bei 70° C erforderlich sind. Für das Arbeiten bei höherer Temperatur wird die Säule mit einem Heizmantel umgeben und das Eluiermittel vorgeheizt. Erhöhte Temperatur ist z. B. empfehlenswert bei den *Trennungen des Vanadiums von Aluminium* bzw. des *Zinks von Uran*. Die Endbestimmung der Kationen erfolgt mit ÄDTA, wobei ein zu großer Überschuß an Äthylendiamin in der Eluierlösung störend ist. Solch ein Überschuß tritt auf, wenn eine ziemlich große Menge eines Kations, das nur langsam eluiert wird, gegenüber einem schnell ablösbaren anderen Kation vorhanden ist.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 957—960 (1960). Inst. Atomic Res., Dep. Chem., Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA). R. Klement

Elektrophorese. K. Dose[1] hat zur Vermittlung der Kühlung bei der *Trägerelektrophorese mit höheren Spannungen* auf Metallplatten zurückgegriffen, die mit Kunststoffolie (0,10 mm Hostaphan) überzogen sind und sich als völlig betriebssicher erwiesen haben. Dabei kann die Kühlung bei optimaler Ausnützung der Kälteleistung sowohl durch Leitungswasser wie mit Kühlsole vorgenommen werden. Die Platte läßt sich bei Beschädigung des Hostaphanüberzugs leicht und schnell mit einem neuen Überzug versehen (15 min). Die große Kälteleistung läßt auch Elektrolysen in hochkonzentrierten Pufferlösungen (Ionenstärke 0,5) und damit Trennungen größerer Substanzmengen ohne weiteres zu: Hervorgehoben wird als Beispiel, daß sich die auftrennbare Menge an *Aminosäuren* in Ameisensäure-Eisessig-Pufferlösung (5 bzw. 15%) verdreifachen läßt, wenn die Ionenstärke dieser Pufferlösung durch Zusatz von Triäthanolammoniumtrichloracetat ebenfalls verdreifacht wird.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 575—577 (1959). MPI für Biophysik, Frankfurt a. M. K. Cruse

Zur papierelektrophoretischen Trennung anorganischer Anionen haben G. B. Belling und R. E. Underdown[1] eine 2%ige Natriumcarbonatlösung als Elektrolytlösung verwendet und an insgesamt 15 Anionen die Wanderweiten bei

konstanten Bedingungen verglichen (Whatman-Papier 3 MM auf Glas, mit Polyvinylfolie und Glas bedeckt, 1 Std Elektrolyse mit 300 V, entsprechend 39 mA, Chromat als Bezugsanion). Die Flecken werden durch Besprühen mit geeigneten Reagenslösungen gekennzeichnet. In der Regel wird 0,1 m Lösung aufgetragen (1 m bei Halogenwasserstoffsäuren). Auffällig ist, daß nach dieser Methode Molybdat und Vanadat getrennt werden. Die Reproduzierbarkeit der Wanderweiten liegt bei 5%.

Anion	Wanderweite in mm	Anion	Wanderweite in mm
Chromat	75	Vanadat	50
Hexacyanoferrat(III)	76	Nitrit	80
Hexacyanoferrat(II)	71	Sulfat	66
Chlorat	74	Thiosulfat	84
Bromat	61	Rhodanid	76
Jodat	36	Chlorid	101
Perjodat (0,025 m)	0	Bromid	103
Molybdat	64	Jodid	92

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 203–204 (1960). S. A. School of Mines and Industries, North Terrace, Adelaide (Südaustralien). K. Cruse

Über dielektrische Messungen für Strukturbestimmungen und quantitative Analysen hat F. Oehme[1] in einer Übersicht berichtet. Nach Definition der dielektrischen Kennzahlen werden Anwendungsmöglichkeiten für beide Analysenarten und deren Zusammenhänge besprochen. Insbesondere wird auf Messungen der quasistatischen DK und deren Anwendung zur Bestimmung von Dipolmomenten und auf Strukturuntersuchungen zu Reinheitskontrollen, zur Analyse binärer und pseudobinärer, auch höherer Systeme im flüssigen und festen Zustand, zu kinetischen Untersuchungen und besonders zu Wassergehaltsbestimmungen eingegangen und in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt. Ausführlich werden auch Messungen im Dispersionsgebiet und im Absorptionsgebiet und deren Anwendungsmöglichkeiten für Strukturuntersuchungen behandelt, auch ihr Zusammenhang mit molekularen und — an Hand der Eyringschen Theorie — energetischen Daten.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 181–204 (1960). Inst. z. Entwicklung chem.-phys. Analysenmethoden, Weilheim, Obb. K. Cruse

Potentiometrische und amperometrische Titrationen mit ÄDTA an Hg- und Cu-Indicatorelektroden. Durch Aufnahme von Stromspannungskurven haben G. Guérin, J. Desbarres und B. Trémillon[1] die potentiometrische und amperometrische Titration von Quecksilber(II)-ionen an der Quecksilber- und von Kupfer(II)-ionen an der Kupfer-Indicatorelektrode in ÄDTA-Lösung eingehend untersucht, insbesondere in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Vorlage, d. h. von der Stabilität der Komplexe, die mit steigendem p_H-Wert wächst. Aus dem Verlauf der Stromspannungskurven wird auf die elektrochemisch maßgebenden Reaktionen geschlossen und der Verlauf der Titrationskurven für potentiometrische Titrationen beim Stromfluß Null und bei konstantem Strom an einer oder (bei konstantem Strom) an zwei Indicatorelektroden abgeleitet, ebenso für amperometrische Titrationen bei konstantem Potential an einer und an zwei Indicatorelektroden. Ausführlich wird auch auf den Einfluß der Verwendung verschiedener Pufferlösungen (Ammoniak-, Acetat-, Citrat-, Tartrat-, Dichloracetat-Puffer) und auf Passivierungserscheinungen eingegangen, die vorteilhaft ausgenutzt werden können. In den sehr

gründlichen Untersuchungen und Erörterungen werden auch die Bedingungen diskutiert, unter denen auch elektroinaktive oder schwer reduzierbare Kationen, wie z. B. Zinkionen titriert werden können.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 226—240 (1960). Lab. Chim. Anal., École de Physique et de Chim., Paris (Frankreich). K. Cruse

Voltammetrie. *Coulometrische Darstellung einer wasserfreien Perchlorsäurelösung in Acetonitril.* J. Vedel und B. Trémillon[1] haben nach ausführlichen voltammetrischen Messungen im System Wasserstoff-Perchlorsäure in Acetonitril an einer platinierten Platinelektrode (Draht von 7 mm Länge und 0,8 mm Stärke, in üblicher Weise platiniert) besonders hervorgehoben, daß entgegen den Ergebnissen von C. A. Streuli[2] die völlige Abwesenheit von Wasser die Möglichkeiten von Titrationen sogar verbessert, da die Oxydation von in Natriumperchloratlösung (0,1 m) gelöstem Wasserstoff einerseits und die Reduktion der Überchlorsäure andererseits ziemlich schnell erfolgen. Für coulometrische Titrationen kann daher Perchlorsäure z. B. durch Elektrolyse mit konstantem Strom (300 μA) an der Platinelektrode entwickelt werden, wenn in der von Sauerstoff befreiten Lösung bei strömendem Wasserstoff gegen eine durch Diaphragma getrennte blanke Platingegenelektrode elektrolysiert wird (45 min entsprechen $8{,}4 \cdot 10^{-6}$ Mol). Die zu titrierende Base kann direkt in der Lösung mit enthalten sein (z. B. Äthanolamin). In gleicher Weise kann z. B. auch Salzsäure in einer Chloridlösung entwickelt und der Fortschritt der Titrationsreaktion an der Glaselektrode verfolgt werden. Analytische Ergebnisse werden nicht mitgeteilt.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 241—247 (1960). Lab. Chim. Anal., École de Physique et de Chim., Paris (Frankreich). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 130 (1956); vgl. diese Z. **153**, 297 (1956). K. Cruse

Wechselstrompolarographische Analyse durch Messungen mit harmonischen Schwingungen. H. H. Bauer[1] hat als Verbesserung der Wechselstrompolarographie bei Analyse anorganischer Verbindungen die Messung der höheren Harmonischen an Stelle der Grundfrequenz vorgeschlagen. Da die Verwendung einer Wechselspannung an Elektroden, an denen ein Redoxprozeß abläuft, einen Wechselstrom mit höheren Harmonischen erzeugt, die von der Impedanz der elektrischen Doppelschicht nicht beeinflußt werden, gelingt dann auch deren Ausschaltung. Wird beispielsweise die 2. Harmonische beobachtet[2], so treten im Oscillogramm einer $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m Cd-Lösung in 0,5 m Überchlorsäure auch zwei Spitzen von gleicher Höhe auf, bei denen der Grundstrom nur einen Betrag von etwa 5% der Spitzenhöhe ausmacht gegenüber 75% bei der üblichen Wechselstrompolarographie. Da die Größe der 2. Harmonischen vom Quadrat der Wechselspannungsamplitude abhängt, muß allerdings mit 10—30 mV Wechselspannung gearbeitet werden. An Hand eines Oscillogramms einer Lösung mit Pb (10^{-3} m), Tl ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$m) und Cd ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m) in 0,5 m Überchlorsäure wird anschaulich herausgestellt, daß auch die Auflösung von Spitzen deutlich verbessert ist, da das Oscillogramm der 2. Harmonischen sehr einem mit Ableitung aufgenommenen Polarogramm ähnelt. Eine ausführliche Publikation wird angekündigt.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 256—258 (1960). Section Agric., Chem. Fac., Agricult., Univ. Sidney (Australien). — [2] Bauer, H. H., u. P. J. Elving: Analyt. Chemistry **30**, 341 (1958); vgl. diese Z. **168**, 46 (1959). K. Cruse

Mit dem Einfluß von Platinoxydfilmen auf die Reaktionskinetik an Platinelektroden hat sich D. G. Davis jr.[1] eingehend beschäftigt. Verf. hat die Abhängigkeit von Reaktionsmechanismen von der chemischen oder elektrolytischen

Vorbehandlung solcher Elektroden an einer Reihe von Beispielen durch Aufnahme von Stromspannungskurven, auch chronopotentiometrisch gemessen und die Elektroden auch mikroskopisch untersucht. Festgestellt wird, daß sehr unterschiedliche Einflüsse geltend werden, wenn die *Reduktion* von V^{V}, Cr^{VI}, As^{V}, JO_3^- oder O_2, oder wenn die *Oxydation* von V^{IV}, As^{III}, *Oxalsäure* und *Ameisensäure* verglichen werden. In vielen Fällen läßt sich eine modifizierte Sauerstoffbrücken-Theorie vorteilhaft anwenden, vor allem, wenn eine Verbesserung der Reversibilität der Elektrodenreaktion festgestellt wird. Bei *amperometrischen Redoxtitrationen* an 2 Elektroden wird empfohlen, stets das Reduktionsmittel als Maßlösung zu verwenden. Bei Jodatbestimmungen durch Elektrolyse bei kontrolliertem Potential wird die Reaktion bei Verwenden einer oxydierten Elektrode sehr beschleunigt. Oxalsäure sollte hingegen stets an einer reduzierten, am besten an einer Eisenelektrode titriert werden.

[1] Talanta (London) **3**, 335—345 (1960). Georgia Inst. of Techn., Atlanta, Ga. (USA). K. Cruse

Unstimmigkeiten bei p_H-Messungen in wasserfreiem Methanol[1] haben C. L. de Ligny und A. A. Wieneke[2] durch eine Neubestimmung des Standardpotentials der Ag,AgBr-Elektrode in Methanol zu klären versucht. Ausgehend vom Standardpotential der Ag,AgBr-Elektrode mit $-0{,}0103$ V in Methanol als hinreichend gesichertem Wert wird durch Messungen an der Kette H_2/Bernsteinsäure (m), Lithiumhydrogensuccinat (m), NaBr (m)/AgBr-Ag und Vergleich dieser Messungen mit gleichen Messungen an der entsprechenden AgCl-Ag-Kette die Differenz der Potentiale bei Extrapolation auf $m \to 0$ ermittelt und $\varepsilon_H{}^0 = -0{,}1375$ V an Stelle des Literaturwertes von 0,1328[3] erhalten. An beiden Ketten werden mit dieser Korrektur gleichwertige p_H-Werte auch an Oxalat- und Salicylat-Pufferlösungen erhalten. Die experimentelle Durchführung der Messungen ist ausführlich beschrieben.

[1] De Ligny, C. L., u. P. F. M. Luykx: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 154 (1958); vgl. diese Z. **164**, 428 (1958). — [2] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 268—277 (1960). Reichsuniv. Utrecht (Niederlande). — [3] Kanning, E. W., u. A. W. Campbell: J. Amer. chem. Soc. **64**, 517 (1942). K. Cruse

Titration schwacher Säuren bei Verwendung einer Aluminiumelektrode. E. Scarano und S. Signoretti[1] haben frühere Arbeiten zur potentiometrischen Titration an einer Aluminiumelektrode[2] fortgesetzt und die Anwendung der Al-Indicatorelektrode bei acidimetrischen Titrationen in stark alkalischen Lösungen untersucht. — *Vorbereitung der Al-Elektrode.* Auf einen 4 mm starken Stab höchst reinen Aluminiums (mindestens 99,99%) wird Polyäthylen vorsichtig als Deck- und Isolierschicht aufgeschmolzen und das untere Ende horizontal abgefeilt, so daß eine kreisrunde Elektrodenoberfläche freiliegt. Nach mechanischer Reinigung mit Filterpapier wird die Elektrode in 20%ige Natronlauge getaucht, bis die ganze Oberfläche Gas entwickelt. In 1 n Natronlauge wird dann mit 20 V 30—60 min gegen eine 1 cm lange Platindrahtkathode in weitem Abstand zur Glättung anodisch polarisiert, anschließend wieder in 20%ige Natronlauge getaucht und gleichmäßige Gasentwicklung über die ganze Oberfläche abgewartet (~ 2 min). Man wäscht dann kurz in 1 n Natronlauge, taucht anschließend 1 min in 1 n Salzsäure und trocknet mit Filterpapier ab. Die Elektrode muß direkt anschließend zur Titration verwendet werden. — Titriert wird gegen eine durch Glassinterdiaphragma getrennte und mit KCl-Agar-Brücke angeschlossene gesätt. Kalomelelektrode unter Rühren mit Wasserstoff, der so stark gegen die Al-Elektrode strömt, daß keine Blasen daran haften bleiben. Nach 5—10 min stellt sich ein konstantes Potential

ein, so daß mit der Titration begonnen werden kann. Nach Reagenszugabe müssen je nach Alkalität der Vorlage 4—1 min bis zur Einstellung konstanter Potentiale abgewartet werden (bei Anwesenheit von Sauerstoff sind die Zeiten länger). Unter diesen Bedingungen sind Titrationen von Na_2CO_3 neben NaOH (0,5 und 0,1 m, bzw. 0,05 und 0,01 m) mit Salzsäure, aber auch von $NaHCO_3$ neben Na_2CO_3 (je 0,25, bzw. 0,02 und 0,025 m) mit Natronlauge rasch und zuverlässig durchführbar. Der Titration einer so schwachen Säure wie HCO_3^- kommt zugute, daß an der Al-Elektrode Potentialsprünge auftreten, die 3,6mal größer sind als an der Antimonelektrode.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 218—225 (1960). Univ. Rom (Italien). — [2] Scarano, E.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 365 (1957); vgl. diese Z. **160**, 135 (1958); Gazz. chim. ital. **88**, 1195 (1958); Ricerca sci. **28**, 1894 (1958). K. Cruse

Hochfrequenztitrationen. E. Pungor und L. Balázs[1] haben mit Rücksicht auf die für eine Hochfrequenztitration nach einem Wirkkomponentenverfahren für die Abhängigkeit der Meßgröße von der Leitfähigkeit der Zellfüllung stets gültige glockenförmige Kennkurve eine Untersuchung mit dem Ziel durchgeführt, die *unteren Anwendungsgrenzen für Messungen mit dem Pungor-Titrimeter*[2] festzustellen. Da die Meßempfindlichkeit bei Verwendung dieses mit 130 MHz arbeitenden Geräts bei hohen Konzentrationen bei etwa 0,1 n Lösungen starker Elektrolyte maximal ist, wird auf eine Prüfung des Empfindlichkeitsabfalls bei noch höheren Konzentrationen verzichtet. Optimale Meßempfindlichkeit liegt auch bei Konzentrationen von etwa 0,01 n vor. Der Empfindlichkeitsabfall zu geringeren Konzentrationen wird jedoch bis zu Gehalten von *1 μg Salzsäure, 2 μg Chlorid, 10 μg Sulfat* oder *20 μg Essigsäure* je Milliliter als durchaus tragbar festgestellt, da sich Titrationen dieser Substanzmengen mit Natronlauge oder Ammoniak- (0,1 n), Silbernitrat- (0,1 n) bzw. Bariumacetatlösung (0,1 n) in 150 ml-Meßzellen noch genau durchführen lassen (Vergleich mit Standardmethoden), wie Versuche an *Leitungs-* und *Donauwasser* zeigen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 118—126. Inst. f. anorg. u. analyt. Chemie, Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Pungor, E.: diese Z. **154**, 1 (1957). K. Cruse

Eine Apparatur zur Mikroanalyse von Gasen und Gasgemischen beschreibt M. Lefort[1]. Mischungen von einigen Mikrolitern O_2, N_2, H_2, CO_2 und N_2O können in einigen Minuten analysiert werden. In einer als Alphameter oder Alphatron bezeichneten Anordnung gehen von einer α-Strahlenquelle, z. B. Polonium, α-Strahlen aus. Durch die dabei auftretende Ionisation im Gasraum fließt zwischen 2 Elektroden, die einen Spannungsunterschied von 60 V aufweisen, ein Strom, dessen Stärke abhängig ist vom Druck und von der Art des Gases. Da aber ein Teil der Gase nicht exakt zu unterscheiden ist, werden aus dem Gemisch einige vorher entfernt. So kann H_2 durch Diffusion durch ein erhitztes, einseitig geschlossenes Palladiumröhrchen abgetrennt werden. Bei Gemischen aus O_2 und N_2 wird der Sauerstoff mit überschüssigem Wasserstoff bei 350—400° C an Pd verbrannt und es kommt dann das Gemisch aus Stickstoff und überschüssigem Wasserstoff im Alphameter zur Messung. CO_2, N_2O und NH_3 werden in einer Kühlfalle mit Aceton-Trockeneis ausgefroren. — Die Apparatur wird mit bekannten Mengen der verschiedenen Gase geeicht.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 239—242. Service Radiochimie, Lab. Physique Nucl., Fac. Sci., Paris (Frankreich). G. Denk

Mikrotitrationen in nichtwäßrigem Medium führt L. Serrano-Berges[1] aus. Bei einer Probeeinwaage von 300—500 μg werden Salze organischer Säuren (*Natriumsalz der Zimtsäure* und *Natriumbenzoat*), Aminosäuren (*Glycin*) und quarternäre

Ammoniumhalogenide (*Trimethylammoniumjodid* und *Trimethylbenzylammoniumjodid*) in 300—200 μl Eisessig als Lösungsmittel mit 0,02 n Perchlorsäurelösung in Eisessig gegen Kristallviolett als Indicator (2 Tr. 0,05%ige Lösung in Eisessig) titriert. Es kann auch nach Zugabe eines Überschusses von 100—150 μl Maßlösung mit 0,02 n Natriumacetatlösung in Eisessig zurücktitriert werden. Der Farbumschlag ist Blauviolett → Grünblau. Diese Bestimmungsmethode ist bei organischen Säuren und Aminosäuren auf $\pm$ 1%, bei quarternären Ammoniumverbindungen auf $\pm$ 2% genau.

[1] Inform. Quim. analit. **14**, 41—50 (1960). IRMGARD PFITZER

Das thermische Verhalten von (Äthylendinitrilo)tetraessigsäure und ihren Derivaten hat W. W. WENDLANDT[1] durch Aufnahme der Pyrolysekurven auf der Thermowaage und durch differentielle Thermoanalyse untersucht. Die Versuche zeigen, daß die 5 geprüften freien Säuren verhältnismäßig wärmebeständig sind. Die oben genannte Säure (ÄDTE) besitzt den höchsten Zersetzungspunkt (265° C), die *Hydroxyäthyl(äthylendinitrilo)triessigsäure* den niedrigsten (153° C). Die Salze ergeben schon bei niedrigeren Temperaturen Gewichtsverluste infolge Verflüchtigung von Hydratwasser. $Na_2ÄDTA \cdot 2H_2O$ zerfällt (je nach Herkunft) bei 110 bis 125° C unter Bildung des Anhydrids, das seinerseits bei etwa 255—294° C unter Bildung von Na_2CO_3 weiter zerfällt. Die thermische Zersetzung von $Na_2CaÄDTA \cdot 2{,}3H_2O$ deutet auf die Existenz eines 1- und 3-Hydrates, aber auf die Nichtexistenz eines 2-Hydrates. Das *wasserfreie* $Na_2CaÄDTA$ kann ohne Gewichtsverlust bis auf 337° C erhitzt werden. Dann erst beginnt der Zerfall zu Na_2CO_3 und $CaCO_3$. Die Ergebnisse der differentiellen Thermoanalyse weichen von den thermogravimetrisch gefundenen Resultaten etwas ab.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 848—850 (1960). Technolog. College, Lubbock, Texas (USA). H. KURTENACKER

Neue metallochrome Indicatoren mit 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol-Struktur entwickelt V. SVOBODA[1]. Diese Verbindungen sind Analoge von PAN und PAR und haben etwa denselben Anwendungsbereich. Verf. stellt die Derivate von 2-Naphthol, Schäffers Säure, R-Säure, Chromotropsäure und Resorcin her. Sie sind [außer 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol selbst] leicht löslich in Wasser, was bei der Anwendung besonders von Vorteil ist. Der Säure-Base-Farbwechsel geht von Gelb nach Rot bzw. Violett. Die meisten Metallkomplexe können mit organischen Lösungsmitteln wie Amylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. a. ausgeschüttelt werden.

[1] Talanta (London) **4**, 201—202 (1960). Spolana, N. E., Res. Centre Lachema Plant, Brno (ČSR). MARGOT ZIMMERMANN

Die Bestimmung geringer Mengen Wasser in Papier nehmen R. G. ARMSTRONG, K. W. GARDINER und F. W. ADAMS[1] so vor, daß sie in einem Mikroofen das Wasser verdampfen und es im Stickstoffstrom in einen elektrolytischen Feuchtigkeitsmesser überführen, wo das Wasser an einer dünnen Schicht P_2O_5 zwischen Platinelektroden absorbiert wird. Es stören Ammoniak sowie organische und andere Verbindungen, die an P_2O_5 absorbiert werden und reduziert oder oxydiert werden können. Die Anordnung wird mit bekannten Wassermengen geeicht. Die Eichgerade (Anzeigeeinheiten des Integrators/μg Wasser) entspricht für 11—184 μg Wasser der Gleichung $Y = 155{,}70 + 11{,}195\,x$. Zur Bestimmung wird das Papierstückchen gewogen, in den Mikroofen gegeben, der vorher gut mit N_2 gespült worden ist, und erhitzt. Das elektrische Heizprogramm ist bei 85 V automatisch so eingestellt, daß der Ofen in $2^1/_2$ min 100° C erreicht, auf eine Höchsttemperatur von

136° C steigt und dann abkühlt. Dabei ist gewährleistet, daß die Temperatur wenigstens $3^3/_4$ min über 100° C liegt. Das Verfahren wird wesentlich verkürzt, wenn die Papierstückchen nicht gewogen, sondern nur gleichmäßig ausgestanzt werden. Verff. verwenden runde Ausschnitte mit 0,16; 0,24; 0,32 und 0,40 cm ⌀. Bei 0,32 cm ⌀ beträgt die Standardabweichung des Gewichts nur 3,1%. Da die Genauigkeit der Wasserbestimmung geringer ist, kann diese Art der Probenahme verwendet werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 752—755 (1960). Central Res. Engng. Div., Continental Can Co., Inc., Chicago, Ill. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Eine Übersicht über die für den Gebrauch im chemisch-analytischen Laboratorium zur Verfügung stehenden Corning Glassorten gibt J. P. WILLIAMS[1]. Er macht Angaben über die chemische Zusammensetzung, die thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Erweichungspunkte, die chemische Widerstandsfähigkeit, die spektralen Durchlässigkeitskurven usw. Von den verschiedenen Gläsern ist das Borosilicatglas (80% SiO_2, 2% Al_2O_3, 14% B_2O_3, 4% Na_2O), wegen seiner guten Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe und Temperaturschwankungen vielseitig anwendbar. 96%iges Kieselglas (96% SiO_2, 1% Al_2O_3, 3% B_2O_3) besitzt die guten Eigenschaften von Borosilicatglas in verstärktem Maße, dazu eine ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen plötzliche starke Temperaturänderungen und Brauchbarkeit bei hohen Temperaturen (900° C Dauerbelastung, 1200° C kurzfristige Belastung). Alkalibeständiges Glas (71% SiO_2, 16% Al_2O_3, 12% Alkalioxyde) ist praktisch borfrei und kann außer für Arbeiten in alkalischen Lösungen für Spurenbestimmungen von Bor dienen. Weitere Gläser sind Aluminiumsilicatglas für Arbeiten bei verhältnismäßig hohen Temperaturen (675° C Dauerbelastung) und gefärbte Gläser (mit niedrigem Gehalt an Actiniden), deren optische Durchlässigkeit in weiten Grenzen geändert werden kann (Anwendung für Filter und Küvetten in der Colorimetrie und Spektrophotometrie). Zum Schluß werden unter anderem Angaben gemacht über die Herstellung von Glasfritten sowie über Gläser zum Einschmelzen von Metallen.

[1] Microchem. J. **4**, 187—193 (1960). Corning Glass Works, Corning, New York (USA). H. KURTENACKER

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über die Bestrebungen und Richtlinien der neuzeitlichen organischen Analysenmethoden berichten M. PESEZ und M. LEGRAND[1]. Bezüglich der Elementaranalyse hat sich das Verbrennungsverfahren von SCHÖNIGER mit anschließend auszuführenden titrimetrischen und colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Elemente weitgehend durchgesetzt. An Reinigungsverfahren wird heute überwiegend die Kryodiffusion angewendet. Ferner besprechen Verff. die modernen Verfahren der Colorimetrie und der Polarimetrie. Die Arbeit ist mit zahlreichen Formulierungen, Skizzen und Photos moderner physikochemischer Apparate ausgestattet. (80 Zitate.)

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 453—461. Centre Rech., Roussel-Uclaf (Frankreich). K. SÖLLNER

Ein Verfahren zur Identifizierung organischer funktioneller Gruppen mittels Ionisationsspektroskopie beschreiben J. E. LOVELOCK und S. R. LIPSKY[1]. Die Verbindungen werden gaschromatographisch getrennt und passieren eine Ionisationskammer, die einen Alpha-Strahler von 50 Microcurie (Radium) enthält. An

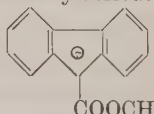
die Kammer werden variable Spannungen gelegt, und je nach der Elektronenaffinität der vorliegenden Verbindung fließt ein Strom, dessen Stärke registriert wird. Die physikalische Grundlage des Verfahrens ist die Wechselwirkung der neutralen Moleküle mit den freien Elektronen unter Bildung von negativen Ionen. Die Elektronenaffinität ist für einzelne Verbindungsgruppen wie *Äther*, *Ester*, *Ketone* und *Alkohole* verschieden, so daß eine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann. Zwecks ausführlicherer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] J. Amer. chem. Soc. **82**, 431—433 (1960). Dep. of Internal Med., Yale Univ. School of Medicine New Haven, Conn. (USA). H. Zimmer

Die Papierchromatographie (P-chr) von Olefinen führt W. Huber[1] nach einem Verfahren durch, welches deren Additionsverbindungen mit Quecksilber(II)-acetat zur p-chr Entwicklung benutzt. — *Arbeitsweise.* Man löst das zu analysierende Olefingemisch in reinem Methanol, so daß die Konzentration einer Komponente etwa 0,5 g/100 ml beträgt, gibt festes Quecksilber(II)-acetat zu und schüttelt 2 Std lang bei Raumtemperatur. In dieser Zeit haben auch die am wenigsten reaktionsfähigen Olefine die Additionsverbindung mit Hg gebildet. Liegen für die Untersuchung Kohlenwasserstoffe mit nur geringem Gehalt an Olefinen vor, so setzt man zunächst größere Methanolmengen ein und dampft nach der Addition des Quecksilber(II)-acetates den Methanolüberschuß ab. Nun trägt man 10—20 μl der Lösung auf das Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043b auf und entwickelt absteigend mit dem System I: Propanol, das mit einem Gemisch gleicher Volumina 1,5 n Ammoniak und 1,5 n $(NH_4)_2CO_3$-Lösung gesättigt ist. Olefine mit C_2 bis C_{4-5} lassen sich mit diesem Fließmittel gut trennen. Für die Entwicklung höherkettiger Olefine (bis C_{8-9}) eignet sich das zweiphasige System II: Butanol/1,5 n Ammoniak + 1,5 n $(NH_4)_2CO_3$-Lösung (1:1), wobei man das Papier mit der wäßrigen Phase tränkt. Für die Entwicklung von Olefinen mit den Kohlenstoffketten C_8 bis C_{12} verwendet man zweckmäßig das System III: Isoamylalkohol/1,5 n Ammoniak + 1,5 n $(NH_4)_2CO_3$-Lösung (1:1). In diesem Falle imprägniert man jedoch das Papier mit der organischen Phase und entwickelt mit der wäßrig-alkalischen Schicht des Systems. Während bei System I und II überschüssiges Quecksilber(II)-acetat am Startpunkt bleibt, wandert es bei System III in der Nähe der Fließmittelfront. Zur Sichtbarmachung der Flecke der Additionsverbindung trocknet man die P-chr an der Luft, bringt sie für 5 min in einen Zylinder, dessen Boden mit etwas konz. Salzsäure bedeckt ist, wodurch die Additionsverbindungen gespalten werden und $HgCl_2$ gebildet wird, und besprüht anschließend mit Ammoniumsulfid- oder Dithizonlösung. Die stabilen braunschwarzen HgS-Flecken, die hierbei entstehen, eignen sich zur photometrischen Auswertung. Das Original enthält Tabellen mit den R_f-Werten der wichtigsten Olefine und Angaben über die Möglichkeiten der Konstitutionsbestimmung strukturell unbekannter Olefine auf Grund ihrer R_f-Werte.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 44—53. Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ammoniaklab., Ludwigshafen (Rh.). K. Söllner

Die Verwendung von Fluoren-9-carbonsäuremethylester zur Charakterisierung von Alkylhalogeniden empfiehlt P. M. G. Bavin[1]. Dieses Reagens ist bei wenig reaktionsfähigen Alkylhalogeniden und auch bei der Untersuchung geringer Mengen besser geeignet als andere bisher übliche Reagentien. Es entstehen 9-Alkylderivate des Fluoren-9-carbonsäuremethylesters. Das reaktionsfähige Anion



entsteht aus dem Methylester durch Reaktion mit methanolischer Natrium-

methylatlösung. Die zu identifizierenden Alkylhalogenide (3 mMol, bei Methyljodid oder Allylbromid nur 1,1 oder 1,2 mMol) werden zu einer gelben, fluorescierenden Lösung von 1,12 g (5 mMol) Fluoren-9-carbonsäuremethylester und Natriummethylat (0,23 g; 10 mMol) in 10 ml absol. Methanol gegeben. Die Umsetzung ist bei Methyl-, Allyl- und Benzylderivaten in 5 min beendet. Bei anderen Verbindungen dauert es länger. Es wird dann zur Abkürzung auf dem Dampfbad erhitzt. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes verdünnt man mit Wasser und extrahiert mit Methylenchlorid. Man kristallisiert aus Methanol oder Hexan um. Ester, die nicht kristallin erhalten werden können, können noch zu den Säuren hydrolysiert werden. Dann gibt man zum Alkylierungsgemisch 1 g KOH in 3 ml Wasser und Methanol bis zur homogenen Mischung und erwärmt auf dem Dampfbad. Nach erfolgter Reaktion (wenige Minuten bis mehrere Stunden je nach Derivat) wird das Methanol bei 20 mm Hg abdestilliert. Der Rückstand wird mit Hexan ausgewaschen und mit Norit über Celite filtriert. Das Filtrat wird in 30 ml 20%ige Salzsäure eingerührt und bei 0—5° C über Nacht stehen gelassen. Man kristallisiert aus Benzol-Hexan um. — Im Original werden für 40 verschiedene Alkylderivate die Schmelzpunkte angegeben. Isomere Verbindungen zeigen ähnliche Schmelzpunkte (wie auch bei anderen Methoden). Die Mischschmelzpunkte sind jedoch eindeutig. Hydroxyalkylhalogenide reagieren zusätzlich mit der Carboxylgruppe unter Lacton-Ringschluß (Furan- oder Pyranring) α,ω-Dibromalkane reagieren zu α,ω-Di(9-methoxycarbonyl-9-fluorenyl)-alkanen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 554—556 (1960). Chem. Dep., The Univ., Hull, East Yorkshire (England). MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung von primären und sekundären Alkoholen in kleiner Menge setzen D. P. JOHNSON und F. E. CRITCHFIELD[1] die Probe mit *3,5-Dinitrobenzoylchlorid* um und behandeln den entstandenen Ester mit Dimethylformamid und Propylendiamin. Die Rotfärbung wird bei 525 nm photometriert. Die Bestimmung ist für Hydroxylgehalte von 2—100 μg anwendbar. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 2% relativ. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in Pyridin gelöst (Hydroxylgehalt der Lösung 2—50 μg/ml). 2 ml davon werden mit 1 ml frisch bereiteter 3,5-Dinitrobenzoylchloridlösung versetzt (1 g Reagens, gelöst in 10 ml redest. Pyridin bei 100° C). Man läßt dann 15 min bei 20° C stehen, gibt 25 ml 2 n Salzsäure hinzu und spült die Lösung mit 10 ml n-Hexan in einen 125 ml-Scheidetrichter. Nach Durchschütteln und Trennen der Phasen wird die untere Phase in einen zweiten Scheidetrichter gegeben und erneut mit 10 ml n-Hexan ausgeschüttelt. Die gesammelten Hexanextrakte werden mit 5 ml 5%iger Natriumcarbonatlösung gewaschen und mit Hexan auf 20 ml aufgefüllt. 1 ml davon wird mit 5 ml Dimethylformamid und 0,5 ml Propylendiamin versetzt. Man bestimmt innerhalb 4 min die Extinktion bei 525 nm. In gleicher Weise wird der Blindwert der Reagentien sowie die Eichkurve (mit abs. Äthanol) ermittelt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 865—867 (1960). Develop. Dpt. Union Carbide Chemicals Co., Div. of Union Carbide Corp., South Charleston, W. Va. (USA). G. KAINZ

Über die colorimetrische Bestimmung von sekundären Alkoholen durch Überführung in Ketone berichten F. E. CRITCHFIELD und J. A. HUTCHINSON[1]. Mit Hilfe von schwefelsaurer Dichromatlösung werden sekundäre Alkohole selektiv zu Ketonen oxydiert, während primäre Alkohole unter gleichen Bedingungen in Carbonsäuren übergeführt werden. Die entstandenen Ketone werden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone bestimmt[2,3]. Da die optimalen Oxydationsbedingungen für die einzelnen Alkohole unterschiedlich sind, muß bezüglich der genauen Arbeitsvorschrift auf das Original verwiesen werden. Untersucht wurden von den Verff.

2-Butanol, 3-Heptanol, 4-Heptanol, 2,5-Hexandiol, 2-Hexanol, 2-Propanol, Isopropanolamin, 2-Octanol, 4-Octanol und *3-Pentanol*. — Das gleiche Prinzip kann auch angewandt werden, um Ketone neben Aldehyden zu bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 862–865 (1960). Union Carbide Chemicals Co., Div. Union Carbide Corp., South Charleston, W.Va. (USA). — [2] Böhme, H., u. O. Winkler: diese Z. **142**, 1 (1954). — [3] Lappin, G. R., u. L. C. Clark: Analyt. Chemistry **23**, 541 (1951); vgl. diese Z. **134**, 224 (1951/52). H. Garschagen

Über eine spektralphotometrische Bestimmungsmethode von primären und sekundären höheren Alkoholen auf Grund der Absorptionsbanden ihrer Salpetrigsäureester berichtet Ja. E. Šmuljakovskij[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen[2]. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst 10—20 mg des Alkoholgemisches in 10 ml Heptan und extrahiert unter Zugabe von 10 ml Wasser, 0,5 ml 5 n Salzsäure und 0,5 ml 25%iger Natriumnitritlösung. Die salpetrigsaure organische Phase neutralisiert man durch Schütteln mit 10 ml 0,5 n Ammoniumcarbonatlösung und mißt im Konzentrationsbereich von 0,005—0,01 Mol/l Alkylnitrit gegen eine Blindprobe bei folgenden Wellenlängen: 357, 370; 358, 371 nm (Absorptionsmaxima der primären und sekundären Alkylnitrite). Durch Messung bei 375 nm (Schnittpunkt der beiden Absorptionskurven) kann die Gesamtkonzentration primärer und sekundärer Alkylnitrite bestimmt werden: $C_{prim.} + C_{sek.} = 0{,}018\ D_{375}$; $D = \log I_0/I$. Der Fehler solcher Bestimmung schwankt etwa zwischen $\pm$ 5%. Da verschiedenen primären, wie auch sekundären Alkylnitriten ähnliche molare Extinktionskoeffiziente entsprechen, konnten zu ihrer getrennten Bestimmung folgende Formeln ermittelt werden: $C_{prim.} = 0{,}0352\ D_{357} + 0{,}0206\ D_{358} - 0{,}0059\ D_{370} - 0{,}0124\ D_{371} - 0{,}0418\ D_{375}$. $C_{sek.} = - 0{,}0381\ D_{357} - 0{,}0209\ D_{358} + 0{,}0103\ D_{370} + 0{,}0179\ D_{371} + 0{,}0520\ D_{375}$. Sauerstoffhaltige Verbindungen können die Bestimmung stören. Eine Bestimmung nimmt 40—45 min in Anspruch.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 2513—2516 (1959) [Russisch]. — [2] Šmuljakovskij, Ja. E.: Chim. i techn. topl. i masel **12** (1959). Damjana Vukanović

Linalool-Bestimmung in Ölen. Das Analytical Methods Committee[1] berichtigt eine 1957 erschienene Veröffentlichung[2], in der für die Bestimmung von Linalool in Ölen die Glichitch-Methode empfohlen wird. Nach neueren Untersuchungen von Holness[3] liegen die nach dieser Methode ermittelten Werte aber um 4% niedriger als die wahren, während bei Anwendung der Fiore-Methode nur Fehler von 1% festgestellt werden.

[1] Analyst **85**, 165 (1960). — [2] Analytical Methods Committee: Analyst **82**, 325 (1957); vgl. diese Z. **160**, 459 (1958). — [3] Holness, D.: Analyst **84**, 3 (1959); vgl. diese Z. **171**, 221 (1959/60). Ursula Baumann

Über die papierchromatographische Identifizierung und Trennung mehrwertiger Alkohole, ihrer Äther und Chlorhydrine berichten J. Borecký und J. Gasparič[1]. Diese Verbindungsgruppen können entweder in freier Form oder nach Überführung in die Ester der 3,5-Dinitrobenzoesäure chromatographiert werden. Sämtliche Chromatogramme wurden absteigend und unter Verwendung von Whatman Papier Nr. 3 entwickelt. *Die freien Verbindungen* wurden in Form von 30%igen alkoholischen Lösungen in Mengen von 300—1500 μg aufgetragen. Als Systeme dienten wassergesättigtes Äthylacetat und Äthylacetat-Äthanol-Wasser (12 : 2 : 1). Das Chromatogramm wird mit einem Gemisch von 9 ml 5%iger Silbernitrat- und 1 ml Ammoniaklösung besprüht und in der Trockenkammer bei 100° C getrocknet. Glykole geben nach 15—40 min schwarze Flecke auf licht- bis dunkelbraunem Untergrund. Die Chromatogramme werden 15 min mit fließendem Wasser

behandelt und dann mit einer 10%igen Lösung von Thioharnstoff in 0,1 n Schwefelsäure fixiert. Das Chromatogramm wird 30 min mit Wasser gewaschen und dann an der Luft getrocknet. Zum Nachweis *vicinaler Polyalkohole* wird das Chromatogramm mit einer gesätt. Lösung von Kaliumperjodat in Wasser besprüht und dann mit einem Gemisch von gleichen Teilen 1 n Natronlauge und 2%iger Triphenyltetrazoliumchloridlösung nachgesprüht. Das Chromatogramm wird dann auf 100° C erhitzt, bis rote Flecke auf lichtrosa Grund auftreten. Zur Chromatographie der *3,5-Dinitrobenzoesäureester* wird Formamid (20%ige Lösung) oder Dimethylformamid (25 oder 50%ige alkohol. Lösung) als stationäre Phase benutzt, während als mobile Phase Hexan oder Cyclohexan bei Verwendung von Dimethylformamid herangezogen wird. Bei Verwendung von Formamid wird Hexan, Cyclohexan, Benzol, Chloroform und Äthylacetat allein oder in Gemischen als mobile Phase verwandt. Zum Nachweis der 3,5-Dinitrobenzoate auf dem Chromatogramm wurde dieses entweder mit Quecksilberdampflampenlicht bestrahlt oder nach vorhergehender Reduktion mit Zinn(II)-chlorid mit einer Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehydlösung angesprüht. Bei der Trennung der mehrwertigen Alkohole als 3,5-Dinitrobenzoate erwies es sich als zweckmäßig, die Monoester herzustellen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1287—1292 (1960). Forschungsinst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). H. Zimmer

Amine. *Zum qualitativen Nachweis und zur Identifizierung von Aminen* eignet sich nach R. E. Dunbar und F. J. Ferrin[1] *Dibenzofuran-2-sulfonsäure* als Reagens[2]. Eine 0,3 m Lösung des Reagenses, das aus Dibenzofuran und konz. Schwefelsäure hergestellt wird (Vorschrift im Original), wird gegen Kalilauge eingestellt. 1—2 g der Amine werden direkt oder als Hydrochloride in Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge Reagenslösung versetzt. Das bei Zimmertemperatur ausfallende Salz wird auf dem Büchner-Trichter abgesaugt. Nach Umkristallisation aus Wasser oder Wasser-Äthanol werden die Schmelzpunkte festgestellt und die N- und S-Gehalte durch Elementaranalyse bestimmt. Für 35 Amine werden die Mikrophotographien der Dibenzofuransulfonat-Kristalle gezeigt. In einer Tabelle werden die Schmelzpunkte, Löslichkeiten in Wasser und Prozentgehalte an N und S angegeben. Diese Daten sind zur Charakterisierung von Aminen in der qualitativen organischen Analyse geeignet.

[1] Microchemic. J. **4**, 167—179 (1960). Dakota State College, Fargo, North Dakota (USA). — [2] Dunbar, R. E., u. F. J. Ferrin: Microchemic. J. 4, 59 (1960); vgl. diese Z. **178**, 237 (1960). Margot Zimmermann

Über die Identifizierung und Trennung primärer aliphatischer Amine als N-Alkyl-3,5-Dinitrobenzamide berichten M. Večeřa, B. Voláková, M. Kozáková und M. Jurečeк[1]. Die entsprechenden Amine werden mit Dinitrobenzoylchlorid zur Reaktion gebracht, wobei hohe Ausbeuten der 3,5-Dinitrobenzamidderivate erhalten werden. Diese können papierchromatographisch getrennt werden. Mit analysenreinen Standardsubstanzen wurden die Schmelzpunkte, Brechindices der Schmelzen, R_f-Werte, sowie die eutektischen Temperaturen mit verschiedenen Verbindungen der 3,5 Dinitrobenzamide in der Reihe C_1-C_6 ermittelt. Zur *Mikrodarstellung der Dinitrobenzamide* werden 100 mg des Amins in 5 ml Chloroform gelöst und mit 200 mg Dinitrobenzoylchlorid sowie 1 ml 40%iger Kaliumcarbonatlösung versetzt. Die Lösung wird 20 min geschüttelt und 12 Std lang stehen gelassen. Nach der Entfernung der organischen Phase wird die wäßrige Schicht 1—2mal mit je 1 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte werden vereinigt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und bis auf 1 ml eingeengt. Durch Zugabe von Benzin wird das Derivat gefällt und durch Umkristallisation aus wäßrigem oder

konzentriertem Alkohol gereinigt. Die *Makrodarstellung* erfolgt aus 2,5 g Amin mit 25 ml Chloroform und 5 g Reagens. Man verwendet 20 ml der Kaliumcarbonatlösung. Man schüttelt mit 2 · 10 ml $CHCl_3$, engt auf 5 ml ein und fällt mit 20 ml Benzin. Die üblichen Konstanten werden ermittelt. Handelt es sich um ein Gemisch, so werden 1—2 μl einer 1%igen, benzolischen Lösung absteigend auf mit Formamid imprägniertem Whatman-Papier Nr. 1 chromatographiert. Als mobile Phase dient Benzol-Cyclohexan (2 : 1), mit Formamid gesättigt. Die Konzentration der stationären Phase an Formamid variierte zwischen 10—30%. Zum Nachweis auf dem Chromatogramm wird dieses mit einer 1%igen, alkoholischen α-Naphthylaminlösung besprüht und im UV-Licht betrachtet, oder direkt 10 min mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die 3,5-Dinitrobenzamide erscheinen im Tageslicht als violette, im UV rotfluorescierende Flecke. Eine Zusammenstellung der R_f-Werte sowie eine ausführliche Zusammenstellung aller experimentellen Befunde ergänzen das Original.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1281—1286 (1960). Inst. analyt. Chem., Techn. Hochsch. Pardubice u. Forschungsinst. f. org. Synthesen (ČSR).

H. Zimmer

Zum Nachweis von primären und sekundären Aminen gibt S. Kamiya[1] eine Umsetzung mit CS_2 und anschließende Farbreaktion mit *2,6-Dibromchinonchlorimid* an. Aromatische Amine geben beständige purpurrote Thioharnstoffderivate, aliphatische primäre Amine geben Salze der Dithiocarbaminsäure, die zunächst rot sind und dann gelb oder farblos werden. Aromatische primäre Amine, die mit negativen Gruppen substituiert sind, geben diese Reaktion nicht. Aus aliphatischen sekundären Aminen entstehen gelbe Dithiocarbaminate, Methyl-(oder Äthyl-)anilin bildet eine grüne Färbung aus, und Dimethyl-(Diäthyl-)anilin gibt ohne vorherige Reaktion mit CS_2 einen blauen Indaminfarbstoff. Aminosäuren reagieren in Wasser unter Zusatz von 1 Tr. Pyridin zu einer roten Verbindung. — *Ausführung.* 1—3 mg des Amins in Substanz oder in alkoholischer oder ätherischer Lösung werden in einem Mikroreagensglas mit 0,7 ml CS_2 auf einem Wasserbad von 80—90° C zur Trockne eingedampft. Falls das Amin in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, fügt man 1—2 Tr. Alkohol zu. Zum trockenen Rückstand gibt man 0,5 ml Alkohol, 1 Tr. 5%ige Natriumacetatlösung und 1—2 Tr. 0,1%ige 2,6-Dibromchinonchlorimidlösung. Aminosäuren werden in je 1 Tr. Wasser und Pyridin gelöst und mit 3 Tr. 2,6-Dibromchinonchlorimidlösung versetzt.

[1] Jap. Analyst **9**, 26—29 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Hyg. Lab. (Japan).

Margot Zimmermann

Den heutigen Stand der IR-Spektroskopie zur Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Amine und ihrer Assoziate diskutiert C. Duval[1] in einem Übersichtsreferat. Die charakteristischen Banden der primären Amine sind, von einfachen Aminen abgesehen, nur schwer mit Sicherheit zu identifizieren. Oft treten Überlagerungen zwischen OH- und NH-Schwingungen auf. Außerdem sind die verschiedenen NH_2-Banden durch Wasserstoffbrückenbindungen häufig verschoben; dadurch ändern sich die Verhältnisse bei Konzentrationsänderungen und besonders beim Übergang vom festen Zustand zu Lösungen. Auch sekundäre Amine bilden leicht Assoziate. Durch Überlagerung der Banden mit primären Aminen bei 3500—3300 cm^{-1} und 1650—1550 cm^{-1} können sie nur sehr schwer von primären Aminen unterschieden werden. Tertiäre Amine haben keinen am Stickstoff gebundenen Wasserstoff mehr. Zur Identifizierung dieser Amine dient die C-N-Schwingung, die relativ leicht bei aromatischen Aminen zu erkennen ist. Nach weiteren allgemeinen Betrachtungen fordert der Verf. eine weitere sehr eingehende Untersuchung der IR-Spektren der Amine. Dazu sind vor allem IR-Spektralphotometer

mit hohem Auflösungsvermögen erforderlich, um mit voller Sicherheit die spektrographisch eng benachbarten Gruppen, CH, NH und OH auseinanderhalten zu können. Der augenblickliche Stand der IR-Analyse der primären, sekundären und tertiären Amine ist noch recht unbefriedigend.

[1] Chim. analytique **42**, 117—119 (1960). H. Specker

Zur Bestimmung von primären Nitroparaffinen mit salpetriger Säure empfehlen A. P. Altshuller und I. R. Cohen[1] folgende *Arbeitsweise.* 2 ml wäßrige Probelösung wird mit einem Plätzchen Kaliumhydroxyd (~ 0,1 g) und nach dem Lösen mit 0,25 g Natriumnitrit sowie 0,6 ml 18 n Schwefelsäure versetzt. Man schüttelt mit 10 ml Äther aus, trennt die ätherische Schicht ab und versetzt sie mit 3 ml Wasser sowie 4—5 Tr. gesätt. Natronlauge. Nach dem Umschütteln wird die wäßrige Schicht in eine Küvette übergeführt und nach 5 min bei 330 nm photometriert.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 881—882 (1960). Air Poll. Engng. Res., R. A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati 26, Ohio (USA). H. Garschagen

Über den papierchromatographischen Nachweis und die Trennung von Peroxyden berichten J. Cartlidge und C. F. H. Tipper[1]. Mehrere Systeme zur *Trennung von Wasserstoffperoxyd und organischen Peroxyden* werden beschrieben. Es wird aufsteigend auf Whatman-Papier Nr. 3 chromatographiert, wobei das Papier zwischen zwei Glasplatten liegt, um Verluste durch Verdampfung leicht flüchtiger Komponenten zu vermeiden. Es wird mit folgenden Systemen gearbeitet: *Unbehandeltes Papier.* Mobile Phase: Wasser-Äther-n-Butanol (1 : 10 : 10) oder Äther. *Imprägniertes Papier.* Stationäre Phase: 5%ige bzw. 20%ige Siliconöllösung in Petroläther. Mobile Phase: Wasser-Äthanol-Chloroform (20 : 17 : 2) bzw. 80% Methanol in Wasser. Auch mit Glykol imprägnierte Papiere haben sich zur Peroxydtrennung bewährt. Dabei wird als stationäre Phase eine 5%ige bzw. 20%ige Glykollösung in Aceton verwendet, als mobile Phase dient 10% n-Butanol in Petroläther bzw. Chloroform-Petroläther (1 : 1) bzw. 5% Äther in Petroläther. Als *Ansprühreagentien* werden benutzt: a) Eisen(II)-thiocyanatlösung, b) eine Lösung von p-Phenylendiamin und Acetaldehyd in wäßriger Essigsäure, c) eine verd. Lösung von o-Tolidin und Eisen(II)-ammoniumsulfat in wäßriger Essigsäure, d) eine 10%ige Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig. Mit diesen Ansprühreagentien lassen sich alle untersuchten Peroxyde erfassen, mit Ausnahme von Di-tert.-butylperoxyd und 3-Methylhexyl-3-peroxytriphenylmethyl. Bei manchen Hydroperoxyden hat sich die Überführung in die entsprechenden Xanthydrolderivate als vorteilhaft erwiesen. Ausführliche Tabellen mit den einzelnen R_f-Werten zeigen, daß eine befriedigende Trennung zahlreicher Peroxyverbindungen möglich ist.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 106—110 (1960). Dept. of Inorg. and Physic. Chem., Univ., Liverpool (England). H. Zimmer

Die Bestimmung der Alkalisalze einiger organischer Säuren durch Titration in nichtwäßriger Lösung führen R. Vasiliev, E. Şişman, M. Jecu und I. Chialda[1] wie folgt aus: 1,5-2 mval des Salzes werden in 20 ml Methanol gelöst, mit etwa 2 g Phenol und 3 Tr. 0,5%iger methanolischer Lösung von Thymolblau als Indicator versetzt und mit 0,1 n Perchlorsäure in Dioxan bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rosa titriert. — Das Verfahren gibt für die in Methanol löslichen Natrium- und Lithiumsalze der Essig-, Benzoe- und Salicylsäure sowie für die Salze von Luminal, Medinal und Evipan genaue, mit der potentiometrischen Titration übereinstimmende Resultate. Der Phenolzusatz erhöht die Empfindlichkeit des Indicatorumschlages besonders bei der Titration von Acetat. Nach der gleichen

Arbeitsweise dürften sich auch die K-, Na-, Li-, NH_4-Salze anderer Carbon- und Nichtcarbonsäuren bestimmen lassen, soweit sie in Methanol löslich sind.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 347—348 (1960) [Rumänisch]. Inst. pharmaz. Forsch. u. Arzneimittelkontrolle (Rumänien). A. KURTENACKER

Zur papierchromatographischen Trennung langkettiger Fettsäuren verwenden R. CHAYEN und E. M. LINDAY[1] Whatman-Papier Nr. 3 in Streifen von 23×5 cm, die 5 min in eine Lösung von 10% Paraffin liquid. in Äther (v/v) getaucht werden. Während dieser Zeit ist eine Ätherverdunstung zu verhindern. Dann werden die Streifen zum Trocknen aufgehängt. Am besten brauchbar sind sie nach Hängen über Nacht. Eine Aufbewahrung über 2 Wochen ergibt schlechtere Trennung der Fettsäuren. Als Laufmittel wird eine p.a.-Aceton-Wassermischung (4:1, v/v) benutzt. Die aufsteigende Chromatographie ist nach 3 Std beendet, wenn die Lösungsmittelfront etwa 12 cm vom Startpunkt entfernt ist. Typische R_f-Werte sind: *Stearinsäure 0,23*, *Palmitinsäure 0,40*, *Myristinsäure 0,55*. R_f-Werte von Säuren unter C_{10} und höhere Säuren können ebenfalls ermittelt werden. Als Sprühmittel wird folgendes Reagens verwendet: 50 ml 0,2%ige Nilblausulfatlösung in Äthanol versetzt man mit so viel Triäthanolamin, daß die blaue Farbe in klares Rot umschlägt (etwa 15 ml). Dann wird mit 50 ml Äthanol verdünnt. Es ist ratsam, eine Mischung von bekannten Fettsäuren mitlaufen zu lassen, da die R_f-Werte temperaturabhängig sind. *Ungesättigte Fettsäuren* geben dieselben R_f-Werte wie gesättigte mit 2 C-Atomen weniger. Das Chromatogramm kann sofort nach der Entwicklung besprüht werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 503—504 (1960). Dep. Chem. Engng., Univ. College, London (England). B. ROSSMANN

Zur maßanalytischen Bestimmung von Formiaten modifizieren R. M. VERMA und S. BOSE[1] das Oxydationsverfahren mit Quecksilber(II)-chlorid, indem sie das entstandene Quecksilber(I)-chlorid mit Kaliumjodat titrieren. — *Arbeitsweise.* 10—20 ml der neutralen Formiatlösung mit etwa 10—100 mg Ameisensäure werden in einem 300 ml-Jodzahlkolben mit 5 ml 30%iger Natriumacetatlösung und 25 ml gesätt. Quecksilber(II)-chloridlösung versetzt. Man erhitzt 40 min in einem kochenden Wasserbad, säuert danach mit 50 ml konz. Salzsäure an und kühlt in Eiswasser. Nach Zugabe von 5 ml Tetrachlorkohlenstoff wird unter gleichmäßigem Schütteln mit 0,025 m Kaliumjodatlösung titriert, bis die wäßrige Schicht schwach gelb wird. Jetzt wird der Kolben verschlossen und kräftig geschüttelt, bis die organische Phase rot gefärbt wird. Unter Schütteln gibt man in kleinen Anteilen Maßlösung zu, bis der Tetrachlorkohlenstoff nur noch schwach violett ist und titriert dann tropfenweise bis zur schwachen Gelbfärbung. — Nach den Beleganalysen ist der Fehler kleiner als ± 0,5%. Störungsmöglichkeiten durch andere Verbindungen werden untersucht.

[1] J. Indian chem. Soc. **37**, 47—49 (1960). Dept. Chemistry, Mahakoshal Mahavidyalay, Jabalpur (Indien). H. GARSCHAGEN

Zur titrimetrischen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff setzen V. R. SATYANARAYANA RAO und A. R. VASUDEVA MURTHY[1] mit Äthanol und KOH zum Xanthat um und oxydieren mit überschüssigem Chloramin T. Die Reaktion verbraucht 14 Äquivalente Chloramin T auf 1 Mol CS_2 und verläuft nach folgender Gleichung:

$$CS_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} S=C\begin{matrix}\diagup SK\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow[3H_2O]{7O} C_2H_5OH + H_2SO_4 + KHSO_4 + HCOOH.$$

Die Ameisensäure wird nicht weiter zu CO_2 oxydiert. Den Überschuß an Chloramin T mißt man jodometrisch zurück. — *Arbeitsweise.* 5 ml gesätt. Schwefelkohlenstofflösung oder die zu untersuchende Lösung werden mit 20 ml alkoholischer Kalilauge umgesetzt. 5 ml der Xanthatlösung werden mit angesäuerter Chloramin T-Lösung (20 ml 0,1 n Chloramin T-Lösung + 10 ml 2 n Salzsäure) in einem Erlenmeyer-Schliffkolben versetzt. Dann gibt man 10—25 ml Äthylalkohol zu. Man läßt mindestens $^1/_2$ Std stehen, versetzt dann mit 10 ml 10%iger KJ-Lösung und titriert das freigemachte Jod mit Thiosulfatlösung. Die Werte stimmen gut mit jenen überein, bei denen man Jod als Oxydationsmittel verwendet hat.

[1] Talanta (London) **4**, 206—209 (1960). Dep. Inorgan. Physical Chem., Indian Inst. Sci., Bangalore (Indien). MARGOT ZIMMERMANN

Neue Nachweisreagentien für Glyoxal haben E. SAWICKI und W. ELBERT[1] gefunden. Mit *1,2-Dianilinoäthan, 2,3-Diaminonaphthalin, 2-Aminothiophenol* und *2-Hydrazinobenzthiazol* kann Glyoxal spezifischer und empfindlicher als mit bisher vorgeschlagenen Reagentien, auch in Gegenwart von Pyruvaldehyd und viel Formaldehyd nachgewiesen werden (0,2 μg neben 1900 μg Formaldehyd mit 1,2-Dianilinoäthan und 0,03 μg neben 190 μg mit 2-Aminothiophenol und 0,03 μg neben 76 μg mit 2-Hydrazinobenzthiazol). 20 andere Aldehyde und Carbonylverbindungen geben negative Reaktionen. — *Ausführung.* Die Reagenslösungen werden durch Lösen von 0,5 g Reagens in 4 ml konz. Salzsäure und 10 ml Wasser unter Erwärmen hergestellt. Nach Verdünnen auf 50 ml mit Wasser ist die Lösung gebrauchsfertig. Sie ist 1 Tag haltbar. — Auf ein Filter gibt man 1 Tr. (0,03 ml) Reagenslösung und tropft in die Mitte des Flecks 1 μl oder 1 Tr. (0,03 ml) der wäßrigen Glyoxallösung. Nach 1—2 min wird der Fleck 10—60 sec mit einem Dampfstrahl erhitzt. Bei Verwendung von 2-Aminothiophenol als Reagens ist vor dem Bedampfen noch 1 Tr. konz. Salzsäure zuzusetzen. Es ergeben sich folgende Farben und Nachweisgrenzen (für 1 μl bzw. 0,03 ml; Reihenfolge der Reagentien wie oben): blau, 0,1 μg, 5 μg; grün, 0,2, 5; blau, 0,05, 2; gelb fluorescierend, 0,008, 0,3. — Umgekehrt können auch wäßrige 1%ige Lösungen von Glyoxal als Reagens auf die genannten Verbindungen dienen. Die Probelösungen werden dann salzsauer gemacht, sonst kann genau wie oben vorgegangen werden.

[1] Talanta (London) **5**, 63—65 (1960). Air Pollution Engng. Res., Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Die photocolorimetrische Bestimmung von Gelatine, von Kupfer und von beiden nebeneinander auf Grund der Biuretreaktion beschreiben K. KAPITAŃCZYK und S. KICIAK in drei Mitteilungen[1–3]. Von den Komponenten der Biuretreaktion [Gelatine, Kupfer(II)-ion und KOH] hat die Laugekonzentration oberhalb einer gewissen Grenze (5 ml 1%iger KOH-Lösung auf 100 ml Probe) praktisch keinen Einfluß auf die Intensität der entstehenden Blaufärbung. Von den beiden anderen Reaktionsteilnehmern gilt, daß in sehr verdünnten Gelatine- und Kupferlösungen trübe Flüssigkeiten entstehen. Dieses Gebiet ist für analytische Bestimmungen ohne Bedeutung. In dem Konzentrationsbereich von 8—300 mg Gelatine je Liter besteht lineare Abhängigkeit der Farbintensität von der Gelatinekonzentration, wenn in der Lösung zugleich 0,082—0,280 mg Cu je 1 mg Gelatine vorhanden sind. Dieser Bereich eignet sich zur Bestimmung der Gelatine. Enthält die Lösung einen großen Überschuß an Gelatine (mehr als 12,2 mg Gelatine/1 mg Kupfer), so ist die Farbintensität bei gleichbleibendem Kupfergehalt unabhängig von der Gelatinekonzentration, bei wechselndem Kupfergehalt aber proportional der Kupferkonzentration. Dieser Bereich eignet sich daher zur Kupferbestimmung. — *Ausführung.* Die Messungen erfolgen in dem Lange-Colorimeter, Modell IV, mit dem

Orangefilter OG2 in 100 ml-Küvetten. *Zur Gelatinebestimmung*[1] versetzt man bis zu 90 ml der zu prüfenden Lösung im 100 ml-Meßkolben mit einer der vorhandenen Gelatinemenge angepaßten Menge $CuSO_4$-Lösung, so zwar, daß auf 1—2,5; 2—5,0; 4—12; 8—20,0 bzw. 15—30,0 mg Gelatine 0,2; 0,4; 1,0; 2,0 bzw. 3,0 mg Cu kommen. Man verdünnt mit Wasser auf 95 ml, mischt und ergänzt mit 5 ml 1,0%iger KOH-Lösung auf 100 ml. Gleichzeitig bereitet man eine Lösung „für 100%ige Absorption", die 50 ml 0,1%ige Gelatinelösung, 27,2 ml $CuSO_4$-Lösung (0,1 mg Cu in 1 ml) und 5 ml 1%ige Kalilauge in 100 ml enthält. 30 min nach KOH-Zusatz reguliert man die Galvanometerempfindlichkeit so, daß diese Lösung genau 100% Absorption zeigt. Dann mißt man die Absorption A (in Prozenten) der zu untersuchenden Lösung und berechnet den Gelatinegehalt b (in Milligramm/100 ml Probe) nach der Gleichung $b = 0{,}48\ (A - 13{,}16a)$, in der mit a die Zahl der zugesetzten Milligramme Cu bezeichnet ist. Für genaue Bestimmungen sind noch Korrekturen erforderlich, wenn die gemessenen Absorptionen sehr klein oder sehr hoch (über 80%) sind. Gelatinelösungen mit Gehalten von mehr als 300 mg je Liter sind vor der Bestimmung zu verdünnen. — *Die Kupferbestimmung*[2] erfolgt wie beschrieben, doch wird der Lösung zunächst ein großer Überschuß an Gelatine zugefügt, der nicht genau gemessen sein muß. Die Berechnung des Kupfergehaltes (in Milligramm/100 ml Probe) erfolgt nach der Gleichung $Cu = 0{,}0258A$, wobei wiederum kleine Korrekturen erforderlich sind, wenn die gemessene Absorption von der 50%igen Absorption nach oben oder unten stark abweicht. 0,1—25,0 mg Cu je Liter können sicher erfaßt werden. — *Die Bestimmung von Gelatine und Kupfer nebeneinander*[3] ergibt sich aus dem Gesagten. Es sind jeweils zwei Messungen auszuführen, eine in der zu prüfenden Lösung, die zweite in einer Lösung, die je nach der ursprünglichen Zusammensetzung durch Zugabe von Kupfer oder von Gelatine die zur Messung geeignete Zusammensetzung erhalten hat. In der Originalarbeit ist die Arbeitsweise in allen Einzelheiten beschrieben und es sind die für jeden Einzelfall erforderlichen Berechnungsgleichungen ausführlich dargelegt. Außerdem wird eine statistische Analyse der Versuchsergebnisse gegeben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 729—734 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechnik Poznań (Polen). — [2] Kapitańczyk, K., u. S. Kiciak: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 735—737 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [3] Kapitańczyk, K., u. S. Kiciak: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 739—746 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) A. Kurtenacker

Ein empfindliches Verfahren zum Nachweis von Zuckern auf Papierchromatogrammen (P-chr) hat J. K. Roy[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Auf ein etwa 25×25 cm großes Stück Whatman-Papier bringt man, 3,5 cm vom unteren Rand entfernt in Abständen von je 2 cm, je 0,002 ml der 0,2%igen wäßrigen Zuckerlösungen (entsprechend 4 μg Zucker). Man entwickelt nach bekanntem Verfahren absteigend während 3 Std mit Äthylacetat-Essigsäure-Wasser (3:1:3), trocknet das P-chr 15 min lang in einem Luftstrom von 30° C, besprüht es dann mit einer 1%igen Lösung von p-Aminobenzoesäure in Eisessig und erhitzt es 10 min lang auf 105° C. *Glucose*, *Galaktose* und *Mannose* ergeben braune Flecken, *Xylose* erscheint rotbraun, der Untergrund ist gelbbräunlich. Andere Zucker reagieren nicht. Besprüht man die getrockneten P-chr mit 1%iger Lösung von p-Aminobenzoesäure in Isobutanol, trocknet 15 min lang im Luftstrom und besprüht anschließend mit 0,5%iger Oxalsäurelösung in Isobutanol, so erscheinen nach 10 min langem Erhitzen auf 105° C noch je 2 μg der genannten Zucker als scharf umrissene schokoladefarbene Flecken auf graubraunem Untergrund. Je 4 μg *Rohrzucker*, *Lactose*, *Rhamnose* erscheinen noch erkennbar, aber blaß, ebenso gleiche Mengen *Raffinose* und *Fructose*, geringere Mengen der letztgenannten Zucker lassen sich nicht mehr

nachweisen. Verwendet man zum Besprühen eine 0,5%ige Lösung von Oxalsäure in Eisessig, so bilden alle Zucker (je 2 μg), ausgenommen Raffinose, gut sichtbare Flecken mit scharfen Konturen. Auch bei der Besprühung mit Anilin-Phthalsäure-Reagens[2] können nur je 4 μg Glucose, Galaktose, Mannose und Xylose nachgewiesen werden.

[1] Analyst **85**, 294—295 (1960). Dpt. Anthropology, Gov. of India, Indian Museum, Calcutta. — [2] Partridge, S. M.: Nature (London) **164**, 443 (1949).

K. Söllner

Zur Bestimmung reduzierender Zucker durch Rücktitration gegen alkalische Kupferlösung hat M. Takahashi[1] folgende *Arbeitsweise* entwickelt. *a) Leer-Titration.* Man erhitzt 10 ml einer Mischung gleicher Volumina II und III (siehe unten) und 20 ml Wasser in einer enghalsigen Flasche von 100—300 ml Inhalt auf einer elektrischen Heizplatte, gibt aus einer automatischen Bürette von 25 ml Inhalt etwa 23,5 ml I (siehe unten) in raschem Strahle zu, wobei man vermeidet, daß der restliche Inhalt der Bürette erwärmt wird. Nachdem man den Reaktionsansatz 2 min lang im leichten Sieden erhalten hatte, fügt man 3—6 Tr. IV (siehe unten) zu und läßt nun aus der Bürette mehrere Tropfen I zulaufen. Nach Eintritt der Entfärbung setzt man die tropfenweise Zugabe von I in Abständen von 10 bis 15 sec fort, indem man die Flüssigkeit ständig im schwachen Sieden erhält. Nachdem die Titration nach etwa 1 min beendet ist, setzt man das Erhitzen ohne Unterbrechung noch 3 min lang fort. Da das entstandene Methylenweiß durch Luftsauerstoff rasch oxydiert wird, muß dessen Zutritt durch einen ständigen Dampfstrom verhindert werden. Mischt man immer genau gleiche Volumen II und III, so genügt es, die Leertitration nur einmal bei Beginn der Versuche auszuführen. Enthält die Analysenprobe neben dem zu bestimmenden Zucker noch andere Substanzen, so muß auch mit deren Lösung eine Leertitration durchgeführt werden. *b) Vorläufige Titration.* 10 ml der Mischung II und III und 20 ml der Untersuchungslösung erhitzt man wie oben beschrieben zum Sieden. Etwa 10 sec nach dessen Beginn, wenn die Reduktion des Kupfers erfolgt ist, gibt man 3—5 Tr. IV zu und tropft anschließend I in Anteilen von höchstens 0,2 ml zu, bis die Farbe des Indicators verschwunden ist. Befindet sich jedoch nach dem Kochen der Mischung von 10 ml II + III und 20 ml Analysenlösung noch ein größerer Anteil an unverändertem Kupfer in Lösung, so gibt man unter ständigem Sieden 3 ml I zu und wiederholt diesen Zusatz, bis man den annähernden Verbrauch von I ermittelt hat. *c) Normale Titration.* Man erhitzt die Mischung von 10 ml II + III mit 20 ml Testlösung zum Sieden, gibt fast die gesamte im Vorversuch festgestellte Menge I auf einmal zu und titriert dann nach dem beschriebenen Verfahren zu Ende. Die Berechnung der Analysenwerte und die Ermittlung der hierfür notwendigen Korrekturfaktoren sind im Original beschrieben. — *Reagentien. I. Standard-Zuckerlösung.* Man löst 1 g krist. Benzoesäure und 2,046 g krist. Glucose in dest. Wasser zu 1 Liter. *II. Kupferlösung.* 66 g krist. Kupfersulfat löst man in dest. Wasser zu 1 Liter. *III. Alkalilösung.* Man wägt eine auf 110 g Natriumhydroxyd berechnete Menge Natronlauge ab und löst in ihr unter Ergänzung mit dest. Wasser auf 1 Liter 345 g Rochelle-Salz. *IV. Indicator.* 0,5 g Methylenblau löst man in 100 ml dest. Wasser.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 178—181 (1960). Dept. Biology, Fac. Sci., Kobe Univ., Mikage, Kobe (Japan). K. Söllner

Die Verwendung von Wofatit-Austauscherharzen zur Trennung von Monosen, Aminosäuren und aliphatischen Dicarbonsäuren haben C. Dilov und D. Georgiev[1] bearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man läßt 10 g Wofatit KPS 200 (W I) mit 250 ml und 3 g Wofatit L 150 (W II) mit 100 ml 2 n Salzsäure unter öfterem Umrühren 5 Std

lang stehen, gießt die Säure ab, wiederholt die Reinigung noch zweimal und füllt beide Harze in je eine Chromatographierröhre (Photo und Beschreibung im Original) ein. Beide Harze wäscht man mit dest. Wasser, bis dieses neutral reagiert, dann führt man W II durch Behandlung mit 2 n Natronlauge wieder in die OH-Form über und wäscht diese bis zur neutralen Reaktion des ablaufenden Wassers aus. Beide Austauschersäulen müssen bis zu ihrer Verwendung immer mit Flüssigkeit bedeckt bleiben. Nun stellt man Lösungen von a) je 50 mg *Glucose* und *Fructose* in 100 ml Wasser, b) 2 mg *Glutaminsäure* und je 1 mg *Glycin, Asparaginsäure, Tryptophan, Valin, Serin, Phenylalanin, Methionin* und *Leucin* in 100 ml Wasser und c) je 20 mg *Oxalsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure* und *Bernsteinsäure* in 100 ml Wasser her. Diese Lösungen mischt man in solchen Verhältnissen, daß Mischung 1. 50 mg Glykosen (G), 1,5 mg Aminosäuren (AS) und 8 mg organische Säuren (OS), Mischung 2. 20 mg G, 1 mg AS und 5 mg OS und Mischung 3. 10 mg G, 1 mg AS und 4 mg OS enthält. Man gibt nun je eine dieser Mischungen auf die Spitze der Säule W I und wäscht nach dem Durchlaufen der Flüssigkeit mit 50 ml dest. Wasser nach. Nach Aufbringen von Durchlauf und Waschwasser auf W II und abermaligem Nachwaschen mit 50 ml Wasser enthält diese Säule alle OS, während an der Säule W I sämtliche AS gebunden sind. Der Durchlauf von W II samt Waschwasser enthält noch G. Zur Eluierung der AS wäscht man W I mit 300 ml 2 n Salzsäure aus. Nach weiterem Durchlauf von 100 ml 2 n Salzsäure und Nachwaschen bis zur Neutralität ist die Säule W I wieder gebrauchsfertig. Zur Gewinnung der OS gibt man auf die Spitze von W II 20 ml 0,5 n Natronlauge. Die nunmehr in Form ihrer Natriumsalze im Eluat vorliegenden OS läßt man anschließend die Säule W I passieren, wobei das Natriumion gebunden wird. Die Austauscherharze regeneriert man mit 250 ml 2 n Salzsäure bzw. 75 ml 2 n Natronlauge und wäscht beide Kolonnen bis zur neutralen Reaktion mit dest. Wasser, worauf sie für eine zweite Trennung verwendet werden können (Wertetabellen im Original).

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **12**, 227—230 (1959). K. Söllner

Die Bestimmung der Lactose auf papierchromatographischem Wege im Gemisch mit anderen Zuckern hat J. Jonas[1] studiert und sich dabei für folgendes Vorgehen entschieden: Man trägt auf Chromatographiepapier (Whatman 1) 8, 12, 16 und 20 μg Lactose und daneben 2—3 Flecken der zu untersuchenden Lösung mit entsprechendem Gehalt an Lactose auf. Man arbeitet aufsteigend mit dem Laufmittel Äthylacetat-Eisessig-Wasser (6:3:2). Nach 15 Std Laufzeit trocknet man 1 Std an der Luft. Dann besprüht man mit einer Lösung von Benzidincitrat (3 Teile einer 0,14%igen Lösung von Benzidin in n-Butanol + 1 Teil einer 50%igen wäßrigen Lösung von Citronensäure [50 g zu 100 ml]) und trocknet 5 min bei 100° C. Man zerschneidet das Chromatogramm in parallele Streifen. In einem geeigneten Photometer wird die Extinktion der Flecken bei 465 nm gemessen, indem man die Streifen um jeweils 1 mm weiter bewegt. Mit Hilfe der Vergleichsflecken mit bekanntem Lactosegehalt läßt sich dann die Menge an Lactose berechnen.

[1] J. Pharmac. Belgique, N.S., **15**, 119—130 (1960). Univ. Lüttich (Belgien). L. Acker

Die Bedingungen für die gravimetrische Benzolbestimmung nach K. A. Hofmann und F. Höchtlen[1] überprüft J. C. Maire[2]. Benzol gibt mit Nickelcyanid in ammoniakalischer Lösung einen Niederschlag der Formel $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$. Verf. ermittelt die Thermolysekurven des amorphen Niederschlages und stellt fest, daß eine Genauigkeit von 1% erreicht werden kann, wenn die Fällung bei p_H 10,5 $\pm$ 0,05 vorgenommen wird und der Niederschlag 2—3 Std bei nicht mehr

als 110° C getrocknet wird. Bei wenig höherer Temperatur geht der Niederschlag schon in die Verbindung $Ni(CN)_2 \cdot NH_3$ über, was an Hand der Thermolysekurve und des Nickelgehaltes gut verfolgt werden kann.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges., **36**, 1149 (1903); vgl. diese Z. **75**, 75 (1928); **80**, 75 (1930). — [2] Bull. Soc. chim. France **1959**, 1924. Lab. Chim. organ. appl., Inst. Chimie, Straßburg (Frankreich). MARGOT ZIMMERMANN

Ein Verfahren zur Bestimmung der isomeren Cymole und tertiären Butyltoluole durch Infrarot-Absorptionsspektrophotometrie beschreiben JU. JA. MICHAJLENKO, N. N. LEBEDEV und I. K. KOLČIN[1]. Als Lösungsmittel dient Schwefelkohlenstoff. Jedes Isomere hat ein charakteristisches IR-Spektrum. Zur Bestimmung von o-, m- und p-Cymol eignen sich die Linien: 12,28; 12,78; 13,21 μ; zur Bestimmung von o-, m- und p-tert. Butyltoluol die Linien 12,24; 12,75; 13,17 μ. Die Eichkurven werden mit Hilfe der reinen Isomeren aufgestellt. Das Beer-Lambertsche Gesetz ist erfüllt. Die Auswertung in den 3-Komponentensystemen der Cymole bzw. tert. Butyltoluole erfolgt nach der von W. I. KAYE und M. V. OTIS[2] für die isomeren Xylole angegebenen Methode. Die Analyse eines Gemisches dreier Komponenten erfordert 1—3 Std, der Analysenfehler beträgt 1,5—3%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 159—162 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Chem.-technol. Inst., Moskau. — [2] Analyt. Chemistry **20**, 1006 (1948). O. GAUTSCH

Einen einfachen Nachweis für Verbindungen, die eine Cyclopentadien-CH_2-Gruppe enthalten (z. B. *Fluoren* und dessen Derivate), beschreiben E. SAWICKI, T. W. STANLEY und J. NOE[1]. Als Reagens dient eine alkalische Lösung von 1,2-Dinitrobenzol oder 1,4-Dinitrobenzol bzw. 1,4-Dinitronaphthalin. Die entstehende blaugrüne Lösung besitzt zwischen 600 und 750 nm ein Absorptionsmaximum. — *Arbeitsweise.* 1 ml der in Dimethylformamid gelösten Probe wird in einem 10 ml-Meßkolben mit 0,2 ml einer 0,25%igen Lösung von 1,2-Dinitrobenzol (in Dimethylformamid) und 0,2 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxyd versetzt. Man füllt mit Dimethylformamid zur Marke auf und ermittelt die Absorptionskurve zwischen 500 und 800 nm. Die Absorptionsmaxima von etwa 100 Fluorenverbindungen sowie die Nachweisgrenzen sind im Original wiedergegeben. — Für die Untersuchung von *Luft* wird der Benzolextrakt, dessen UV-Absorption ein entsprechendes Spektrum zeigt, der Bestimmung bei 730 nm zugeführt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 816—818 (1960). R. A. Taft Sanitary Engng. Center, Public Health Service, U.S.Dep. Health, Education, Welfare, Cincinnati, Ohio (USA). G. KAINZ

Ein Verfahren zur polarographischen Bestimmung des Styrols beschreiben V. ŠEDIVEC und J. FLEK[1]. Styrol wird durch Umsatz mit Natriumnitrit in Eisessig in *Styrolpseudonitrosit* (α-Nitroso-β-nitroäthylbenzol) übergeführt. Diese Verbindung liefert eine gut definierte Stufe mit einem Halbstufenpotential von —0,27 V. Unter den vorgeschriebenen Reaktionsbedingungen ist die Nitrosierung quantitativ. Die Methode gestattet die Bestimmung von 0,01—10,0 mg Styrol mit einer Genauigkeit von $\pm$ 3%. Aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Ester und einige ungesätt. Verbindungen stören die Styrolbestimmung nicht. — *Ausführung.* Die etwa 0,25 bis 25,0 mg Styrol enthaltende Probe wird in Eisessig gelöst und mit dem Lösungsmittel auf 25 ml gebracht. 10 ml davon werden entnommen, mit 0,5 ml 50%iger Nitritlösung versetzt, kurz gemischt und 15 –20 min bei 20° $\pm$ 3° C stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird mit etwas Wasser verdünnt und mit 5 ml 50%iger

Natriumacetathydratlösung sowie 1 ml 0,5%iger Gelatinelösung versetzt. Das Volumen wird mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Die Lösung wird in die Polarographiezelle übergeführt und 10 min mit Stickstoff entlüftet. Die Temperatur der Lösung wird gemessen und das Polarogramm im Bereich von 0 bis −0,45 V aufgenommen. Die gemessene Stufenhöhe wird auf 20° C korrigiert (Temperaturkoeffizient = 2,26%/° C). Der Prozentgehalt wird einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve entnommen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1293—1301 (1960). Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, Prag (ČSSR). H. Zimmer

Das polarographische Verhalten von Arylsulfonen und Arylsulfoxiden haben R. C. Bowers und H. D. Russell[1] untersucht und die Reduktionsprodukte der Elektrodenreaktion durch Coulometrie bei konstantem Potential und anschließende Analyse des UV-Absorptionsspektrums identifiziert. — *Arbeitsvorschrift.* 25 ml 0,1 m Tetramethylammoniumbromidlösung in 50%igem Äthylalkohol werden zunächst 15 min mit Stickstoff durchperlt und zur Feststellung des Grundstroms polarographiert. Die Entfernung von Sauerstoff wird dann nach Zugabe der Probe wiederholt. Polarographiert wird bei 25° ± 0,1° C. In gleicher Weise wird die coulometrische Reduktion vorbereitet, bei der an einer Quecksilberbodenkathode gegen eine durch Cellophanmembran getrennte Silberdrahtanode elektrolysiert wird, bis der Stromfluß vor bzw. nach Probezugabe auf 2 mA abgesunken ist. — Untersucht werden Phenylmethylsulfon und Phenylsulfon sowie die entsprechenden Sulfoxide. Sämtliche Verbindungen liefern irreversible gut reproduzierbare Einstufenpolarogramme mit $E_{1/2}$ zwischen −2,04 und −2,18 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. In $1-6 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen wächst die Stufenhöhe der Konzentration proportional (Diffusionskonstante 2,54—2,65). Die Elektronigkeit der Elektrodenreaktion wird coulometrisch zu $n = 2$ erhalten, als Reduktionsprodukte werden stets Arylsulfinsäure und Hydroxid neben Benzol oder Methan[2] bzw. aus Sulfoxiden die entsprechenden Thioäther neben Hydroxid gefunden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 405—407 (1960). Dpt. Chemistry, Northwestern Univ., Evanston, Ill. (USA). — [2] In Übereinstimmung mit Smith, P., H. G. Sprague u. O. C. Elmer: Analyt. Chemistry **25**, 793 (1953); sowie Drushel, H. V., u. J. F. Miller: Analyt. Chemistry **30**, 1271 (1958); vgl. diese Z. **146**, 204 (1955); **168**, 236 (1959). K. Cruse

Die chromatographische Trennung und Identifizierung der Naphthalinsulfonsäuren[1] ist von J. Latiňák[2] wesentlich verbessert worden. An Stelle des alkalischen Systems wird nun ein saures System verwendet. In Pinakryptolgelb ist ein Farbstoff gefunden worden, der auch geringe Mengen nachweisbar macht. Beim Besprühen mit 0,05%iger, wäßriger *Pinakryptolgelblösung* erscheinen die Naphthalinsulfosäuren im UV-Licht zunächst als dunkle Flecke und nach gründlichem Bespritzen in fluorescierenden gelben, orangeroten bis braunorangen Farbtönen. Die Erfassungsgrenzen liegen bei 0,5—1,5 μg. In einem Chromatogramm können weniger als 25 μg der einzelnen Verbindungen untersucht werden. Die Trennungen werden absteigend auf Schl. & Sch.-Papier 2043a mit 37%iger Salzsäure-Wasser (1:3) und zum Teil zweidimensional mit n-Propanol-Ammoniak (2:1) als 1. und dem oben genannten als 2. Laufmittel ausgeführt. Die R_f-Werte für alle 12 isomeren Naphthalinsulfosäuren sind im Original angegeben. Alle Isomeren außer den 2,6- und 2,7-Disulfonsäuren können gut getrennt und eindeutig identifiziert werden. Diese beiden Disulfonsäuren werden nach Schmelzen mit NaOH als Naphtholsäuren auf mit 5%iger Hydrogencarbonatlösung imprägniertem Whatman-Papier Nr. 4 mit n-Propanol-Hydrogencarbonatlösung (2:1)

getrennt. — Die entwickelte Methode ist besonders geeignet zur Bestimmung von *Naphthalin-1- und -2-sulfonsäure nebeneinander.* Es können 1,5—2% des 1-Isomeren im Gemisch, auch bei Gegenwart von Disulfonsäuren, bestimmt werden.

[1] Latinák, J.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 922 (1959); vgl. diese Z. **171**, 310 (1960). — [2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1649—1655 (1960). Ostböhmische chem. Werke-Synthesia, Pardubice-Sentín (ČSR).

Margot Zimmermann

Über die Anwendung neutraler Silbernitratlösung als Sprüh-Reagens für die papierchromatographische Analyse phenolischer Verbindungen berichten W. J. Burke, A. D. Potter und R. M. Parkhurst[1]. Neutrales Silbernitrat in Aceton reagiert mit Phenolen, Phenoläthern und einigen Derivaten unter Bildung verschiedener Färbungen, die von hellrosa bis dunkelgrün variieren. Die Farbentwicklungszeit ist bei einzelnen Komponenten verschieden und kann neben den R_f-Werten als zusätzliches Kriterium herangezogen werden. Es wird auf Whatman-Papier Nr. 1 aufsteigend chromatographiert. Folgende Systeme haben sich als geeignet erwiesen: Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5), Butanol-Äthanol-Ameisensäure-Wasser (5:1:1:1), 15%ige Essigsäure-Chloroform-2-Propanol-Essigsäure-Wasser (1:2:1:1) und 2-Butanol, wassergesättigt. Es werden jeweils 20 µg Substanz aufgetragen. Die Temperatur wurde konstant auf 26,7° ± 1° C gehalten. Der Nachweis reduzierender Zucker ist möglich, wenn man das mit neutralem Silbernitrat besprühte Chromatogramm mit einer 0,5 n methanolischen Natronlauge behandelt. Zucker reagieren dann unter Bildung brauner Flecken. — *Darstellung der Reagenslösung.* 1000 ml Aceton werden mit 50 ml gesätt. wäßriger Silbernitratlösung und so viel Wasser versetzt, bis sich das teilweise ausgefallene $AgNO_3$ wieder gelöst hat.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 727—728 (1960). Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif. und Univ. Salt Lake City, Utah (USA). H. Zimmer

Zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen Phenol verwendet F. W. Ochynski[1] die *Farbreaktion mit 4-Aminoantipyrin* bei p_H 9—10,5 in Gegenwart von Ammoniumpersulfat als Oxydationsmittel. — *Arbeitsweise.* 5 ml wäßrige Probelösung mit 0,5—20 ppm Phenol werden in einem 50 ml-Meßkölbchen mit 10 ml Natriumtetraboratlösung (40 g Borax werden in 1 l heißem Wasser gelöst; man läßt über Nacht stehen und verwendet die überstehende Lösung) und danach mit 1 ml Reagenslösung vermischt (3 g technisches 4-Aminoantipyrin werden in 100 ml Wasser gelöst und nach Filtration kühl und dunkel aufbewahrt; die Lösung ist mindestens 2 Wochen beständig). Man gibt nochmals 10 ml Natriumtetraboratlösung sowie 1 ml 2%ige Ammoniumpersulfatlösung zu. Nach gründlichem Durchmischen läßt man zur Farbausbildung 10 min stehen, füllt danach zur Marke auf und photometriert (Spekker-Absorptiometer, 4 cm-Küvetten, Ilford-Filter Nr. 604) gegen einen analog angesetzten Reagentienblindwert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die mit Hilfe einer Phenolstammlösung (1 g Phenol in 100 ml Natriumtetraboratlösung) durch geeignetes Verdünnen für den Bereich 0,5—20 ppm aufgestellt wird. In dem genannten Konzentrationsbereich beträgt die Genauigkeit der Methode ± 5%.

[1] Analyst **85**, 278—281 (1960). Dept. Sci. Ind. Res., Nat. Lab., Teddington, Middlesex (England). H. Garschagen

Die Titrationskurven von substituierten Phenolen, von Naphtholen, Polyphenolen und Sulfonsäuren in Pyridin und Wasser werden von C. A. Streuli[1] mittels eines p_H-Meters mit Glaselektrode gemessen, die Dissoziationskonstanten (pK_α) und die Unterschiede der Halbneutralisations-Potentiale (*A* HNP) berechnet.

Für substituierte Phenole gilt hierbei folgende Beziehung: pK_α (in H_2O) = 0,00661 · ΔHNP (in Pyridin) + 7,52. — Bei Naphtholen und insbesondere Polyhydroxybenzolen treten starke Abweichungen von der obigen Gleichung auf. Andere *organische, saure Verbindungen*, wie z. B. *Cyanamid, Biuret, Imide, Benztriazol, Barbitursäure, Trinitrotoluol, Nitromethan* und *α-substitutierte Acetamide* weichen ebenfalls von obiger Gleichung *ab*.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 407—410 (1960). American Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA). E. Bayer

Zur Bestimmung von freien o- und p-Stellungen in Methyl- und Phenylsulfonylphenolen verwenden G. Schmidt und J. Swoboda[1] die Methode der Bromtitration nach B. Smith[2] in etwas modifizierter Form. Verff. haben durch sehr eingehende Studien an Vergleichssubstanzen festgestellt, daß das Verfahren bei Methylsulfonylphenolen gut brauchbar ist. Bei Phenylsulfonylphenolen liefert die Methode nur brauchbare Werte, wenn die Phenylsulfonylgruppe die bromierbare Stelle nicht sterisch behindern kann. — *Arbeitsweise.* Man löst eine genau gewogene Menge des Phenols (etwa 50 mg) in ungefähr 10 ml Eisessig und versetzt dann in der angegebenen Reihenfolge mit 2—4 ml konz. Salzsäure, 0,2—0,4 ml 40%iger KBr-Lösung und 5—10 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung. Man läßt verschlossen stehen, gibt nach 10 bzw. 60 min 2,5—5 ml 10%ige KJ-Lösung zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung.

[1] Mh. Chem. **91**, 276—279 (1960). Univ. Wien (Österreich). — [2] Acta chem. scand. **11**, 839 (1957). E. Bayer

Die Bestimmung von Phenolen, Aminen und Mercaptanen sowie ihrer Gemische nehmen G. H. Schenk und J. S. Fritz[1] nach Acetylierung durch Titration mit Natronlauge vor. Durch geeignete Wahl der Bedingungen ist es möglich, die Acetylierung so zu lenken, daß einfache Phenole und aromatische Amine neben sterisch gehinderten Phenolen und weniger reaktionsfähigen Aminen bestimmt werden können. — *Arbeitsweise.* 1. Eine Probe mit 3—4 mMol reaktionsfähiger Gruppe (OH, NH_2, SH) wird in einen 125 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben eingewogen. Man gibt genau 5 ml Reagenslösung (siehe unten) zu, mischt gut durch und verdünnt nach erfolgter Acetylierung (5 min) mit 1—2 ml Wasser. Nach gutem Umschütteln werden 10 ml Pyridin-Wasser-Gemisch (3:1) zugesetzt. Dann wird 5 min stehen gelassen und nach Zusatz von Indicatorgemisch (1 Teil 0,1%ige neutralisierte Kresolrotlösung und 3 Teile 0,1%ige neutralisierte Thymolblaulösung) mit 0,55 m Natronlauge[2] bis zum Umschlag von Gelb nach Violett titriert. Als Blindwert wird eine Mischung aus 5 ml Reagenslösung, 1—2 ml Wasser und 10 ml Pyridin-Wasser genauso titriert. — 2. Eine Probe mit 0,4—0,6 mMol reaktionsfähiger Gruppe wird mit 5 ml Reagenslösung wie oben behandelt und nach Zusatz von nur 5 ml Pyridin-Wasser mit 0,15 m Natronlauge (55 ml gesätt. wäßrige Natronlauge + 100 ml Wasser + 5400 ml absol. Methanol oder Methylcellosolve) titriert. Hier darf die Probe nur 4—5 mg Wasser enthalten. Kann sie nicht bis auf diesen Gehalt getrocknet werden, so sind konzentriertere Reagentien zu benutzen. — Arbeitsweise 1 ist bei Verwendung von Reagens D zur Bestimmung von *einfachen Phenolen und aromatischen Aminen* geeignet. Bei Verwendung von Reagens A werden *Aminoverbindungen, Mercaptane* und *2,6-Di-tert.-butylphenole* bestimmt. Bei Arbeitsweise 2 bestimmt man mit Reagens B alle *Phenole* außer 2,6-Di-tert.-butylphenole sowie *aromatische Amine* außer Diphenylamin und *alle Mercaptane.* Reagens B ist außerdem geeignet zur Bestimmung von *Gemischen aus cis- und trans-2-tert.-Butylcyclohexanolen.* Die Bestimmung von *2-tert.-Butylphenolen in Gegenwart von 2,6-Di-tert.-butylphenolen* kann nach Arbeitsweise 2 mit Reagens C vorgenommen werden. Zur Bestimmung von *einfachen Phenolen neben*

sterisch gehinderten sowie zur Bestimmung von *reaktionsfähigen neben weniger reaktionsfähigen Aminen* ist Arbeitsweise 2 mit Reagens E geeignet. Die Reaktionszeiten betragen bei den Phenolen 20, bei den Aminen 15 min. An Stelle des Pyridin-Wasser-Gemisches werden höchstens 2 ml Wasser zugesetzt. — *Reagens A.* 2 m Acetanhydrid in Äthylacetat (oder Tributylphosphat oder Triäthylphosphat), 0,15 m an Perchlorsäure, nach FRITZ und SCHENK[2]. — *Reagens B.* 0,25 m Acetanhydrid in Äthylacetat (0,006 m an Perchlorsäure). Zu 200 ml Äthylacetat mit nicht mehr als 0,1% Wasser oder 0,2% Alkohol gibt man 0,10 ml 72%ige Perchlorsäure. Diese Mischung läßt man aus einer Pipette in 6,5 ml Acetanhydrid einfließen und rührt 5 min. Die Lösung ist 2 Wochen haltbar. — *Reagens C.* 0,25 m Acetanhydrid in Äthylacetat (0,003 m an Perchlorsäure). Man stellt das Reagens wie unter B her, nur gibt man 0,05 ml 72%ige Perchlorsäure zu. Die Lösung ist nach einem Tag verwendbar. — *Reagens D.* 2 m Acetanhydrid in Pyridin (0,15 m an Perchlorsäure). Man gibt 0,47 ml 72%ige Perchlorsäure tropfenweise zu 30 ml Pyridin und rührt die Mischung in 10 ml Acetanhydrid ein. Das Reagens muß täglich frisch bereitet werden. — *Reagens E.* 0,25 m Acetanhydrid in Pyridin (0,02 m an Perchlorsäure). Zu 80 ml Pyridin, das nicht mehr als 0,1% Wasser enthalten darf, gibt man 0,12 ml 72%ige Perchlorsäure und pipettiert die Mischung in 2,5 ml Acetanhydrid ein und rührt noch 5 min.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 987—990 (1960). Inst. Atomic. Res., Dep. Chem., Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA). — [2] FRITZ, J. S., u. G. H. SCHENK: Analyt. Chemistry **31**, 1808 (1959); vgl. diese Z. **176**, 134 (1960). MARGOT ZIMMERMANN

Die Thiocol-Isomeren (Kaliumsalze von 1,2,4- und 1,2,5-Guajacolsulfonsäure) lassen sich nach eingehenden Versuchen von F. ADAMANIS und Z. BEDERSKA-PLOTKOWIAKOWA[1] papierchromatographisch voneinander nicht trennen. Dagegen gelingt eine gewisse Unterscheidung der Isomeren durch Papierchromatographie ihrer Nitrierungsprodukte. — *Nitrierung.* Man fügt der Lösung von 0,5 g Thiocol in 10 ml Wasser langsam die gleiche Menge konz. Salpetersäure zu, wartet 15 bis 30 min, bis die Rotfärbung verschwunden ist, verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen und alkalisiert dann mit festem Kaliumhydroxyd bis zum Auftreten einer tiefroten Färbung. Die Rotfärbung des Nitrierungsprodukts ist unbeständig. Sie geht in ein Orangegelb über. Im alkalischen Milieu hingegen ist die Tiefrotfärbung stabil. Aus Ausgangslösungen mit mehr als 0,5% Thiocol fällt ein gelber kristallinischer Niederschlag von Dinitroguajacol aus. — Die *Chromatographie der Nitroderivate* erfolgt auf Whatman-Papier Nr. 1, am besten mit Wasser als Lösungsmittel. Verwendet werden die alkalischen Endprodukte der Nitrierung von tiefroter Farbe. Die nitrierte 0,5%ige Thiocollösung zeigt im Chromatogramm das Vorhandensein zweier gelber Verbindungen, des Dinitroguajacols (R_f 0,83) und wahrscheinlich das Mononitroguajacol in überwiegender Menge (R_f 0,62), ferner zwei rotgefärbte Nitrolsäuren (R_f 0,50 und 0,75). Nitriertes 4-Guajacolsulfonat ergibt bei R_f 0,57 ein gelbes Nitroderivat und außerdem das Dinitroguajacol von geringerer Fleckengröße bei R_f 0,83. Nitrierte 5-Guajacolsulfonsäure zeigt ein aus 4 Flecken bestehendes Chromatogramm, nämlich 2 gelbe Flecke von etwa gleicher Größe bei R_f 0,62 und 0,83 (der letzte Fleck ist viel stärker als bei der 4-Verbindung) sowie 2 rote Flecke bei R_f 0,50 und 0,75.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 161—165 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad Poznań (Polen). H. FREYTAG

Zur papierchromatographischen Trennung von α- und β-Naphthol empfehlen M. R. VERMA, R. DASS und P. K. GUPTA[1] folgende *Arbeitsweise:* 1 Tr. der Probelösung (0,1%ig in Äthanol) wird auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgegeben und direkt

auf dem Papier mit einer kalten alkalischen, etwa 0,02 m Lösung von *diazotierter Amino-J-Säure (2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure, Dinatriumsalz)* gekuppelt, wobei sich sofort der Azofarbstoff bildet. Das Papier wird zylindrisch gerollt und aufsteigend chromatographiert, bis die Lösungsmittelfront 18—20 cm gelaufen ist (etwa 4 Std). Zur Trennung sind folgende Fließmittelsysteme geeignet: 1. Isoamylalkohol-Äthanol-Ammoniak (40:40:25); 2. Isoamylalkohol-Äthanol-Wasser (40:40:25); 3. Methylisobutylketon-Äthanol (70:30), gesättigt mit 10%igem Ammoniak. Die R_f-Werte für α- und β-Naphthol für die 3 Systeme betragen: 1. 0,14 bzw. 0,28; 2. 0,10 bzw. 0,24; 3. 0,04 bzw. 0,18. In allen 3 Fließmitteln wandert α-Naphthol als rosaroter Flecken, während β-Naphthol als orange-roter Flecken erscheint. Beim Trocknen werden bei den Fließmitteln 1. und 3. die Flecken rosa, während sie bei Verwendung des Fließmittels 2. ihre ursprüngliche Farbe behalten.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 197—199 (1960). Nat. Physical Lab., New Dehli (Indien). H. Garschagen

Phenylschwefelsäure ($C_6H_5OSO_3H$) und Phenolsulfonsäure ($HOC_6H_4SO_3H$) werden zum Nachweis und zur Unterscheidung von F. Feigl und V. Anger[1] der Hydrolyse unterworfen, die für die beiden Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen erfolgt. Das dabei *entstehende Phenol* wird mit *2,6-Dichlorchinon-4-chlorimid* nachgewiesen. 0,3 µg Phenylschwefelsäure und 0,6 µg p-phenolsulfonsaures Natrium lassen sich noch erfassen. — *Arbeitsvorschriften. Phenylschwefelsäure.* Man erwärmt 1 Tr. der Probelösung mit 1 Tr. 2 n Schwefelsäure im Mikroreagensglas und bedeckt dessen Öffnung mit Filtrierpapier, welches mit einer gesätt. Lösung von 2,6-Dichlorchinon-4-chlorimid in Benzol getränkt ist. Nach einigen Minuten räuchert man das Papier über Ammoniak; war Phenol im Gasraum, so entsteht ein blauer Fleck. — *Phenolsulfonsäure oder ihre Salze.* Man erwärmt eine kleine Menge der festen Probe mit einigen Zentigramm Bernsteinsäure oder Phthalsäure im Glycerinbad auf 220° C und weist das entstehende Phenol in der oben beschriebenen Weise nach. — Ebenso können Sulfosäuren von 1-Naphtholen bei 250° C hydrolysiert und nachgewiesen werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 409—411. Lab. da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brasilien) und Forschungslab. der Loba-Chemie, Wien (Österreich). G. Denk

Ein Test zur Identifizierung und Unterscheidung von o-, m- und p-Phenylendiamin wird von R. G. Frieser und P. A. Scardaville[1] angegeben. Die Probe wird mit einer Lösung von Phosphormolybdänsäure (15 g in 90 ml Wasser) versetzt. Bei der Ortho-Verbindung entsteht eine rotbraune, bei der Meta-Verbindung eine schwach grüne und bei der Para-Verbindung eine blaugrüne Färbung. Die Grenzkonzentration liegt bei 10^{-4} m. Die Prüfung läßt sich auch als Tüpfelprobe auf der Platte oder auf Papier durchführen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 196—197 (1960). Interchemical Corp., New York, N.Y. (USA). G. Kainz

Nachweis von Diphenylamin und seinen Derivaten durch Tüpfelanalyse. Nach F. Feigl und D. Goldstein[1] lassen sich durch Blaufärbung einer Schmelze mit *Oxalsäuredihydrat*[2] bei etwa 190° C noch nachweisen. *0,5 µg Diphenylamin; 0,5 µg N-Methyldiphenylamin; 2 µg Acetyldiphenylamin; 15 µg Phenyl-1-naphthylamin; 3 µg as-Diphenylharnstoff; 3 µg 4,4-Diphenylsemicarbazol; 5 µg Äthyl-N,N-diphenylcarbaminat; 5 µg N-Phenylanthranilsäure; 2,5 µg N,N-Diphenylformamid; 5 µg N,N-Diphenylbenzidin; 5 µg „Tropaeolin 00" [Natrium-p-(2-hydroxy-1-naphthylazo)-benzolsulfonat]; 1,2 µg 1,1-Diphenylhydrazinchlorid; 0,5 µg Carbazol;*

1 µg N-Äthyl-4-diäthylaminocarbazol; 1,5 µg N-Tolylsulfoncarbazol; 1 µg N-Äthyl-4-aminocarbazol. Positive Nachweisreaktionen werden auch erhalten bei: *p-Nitrosodiphenylamin, 4-Methyldiphenylamin, Diphenylamin-4-sulfonsäure* und deren Bariumsalz, *4-Hydroxydiphenylamin* und *p-Butoxydiphenylamin. — Ausführung.* Man erhitzt die Probe in einem Mikro-Reagensglas im Glycerinbad mit einigen Zentigrammen Oxalsäuredihydrat auf 180—190° C.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 861—862 (1960). Lab. da Produção Mineral, Ministerio Agric. Rio de Janeiro (Brasilien). — [2] Feigl, F., u. O. Frehden: Mikrochemie **18**, 272 (1935); vgl. diese Z. **110**, 287 (1937). Klaus Brodersen

Zur photometrischen Bestimmung von Benzidin, Diphenylin, o-Benzidin, o-Tolidin und o-Dianisidin entwickeln V. Kratochvíl, M. Matrka und J. Marhold[1] Standardverfahren, die auf der Tetrazotierung der Amine und Kupplung der entstandenen Tetrazoniumsalze mit N-Äthyl-1-naphthylamin unter Bildung der entsprechenden Bisazofarbstoffe beruhen. Die Verff. stellen fest, daß zuerst ein Monoazofarbstoff gebildet wird, der durch weitere, wesentlich langsamer verlaufende Kupplung den Bisazofarbstoff bildet. — *Arbeitsweise.* 5 ml Probelösung (mit 0,005—0,05 mg Benzidin bzw. 0,01—0,10 mg der anderen Basen in 0,1 n Salzsäure) werden in einem 50 ml-Meßkolben mit einer genau abgemessenen Menge n Salzsäure versetzt, um den für die Tetrazotierung und Kupplung optimalen Säuregrad zu erreichen. Dieser Zusatz beträgt für o-Dianisidin 1 ml, für Benzidin und o-Tolidin 2 ml und für Diphenylin und o-Benzidin 4 ml. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0—5° C im Eisbad wird 1 ml 1%ige wäßrige Natriumnitritlösung hinzugefügt, der Kolben verschlossen und gut gemischt. Nach 5—10 min nimmt man aus dem Eisbad heraus und entfernt den Überschuß an salpetriger Säure durch Zugabe von 1 ml 5%iger wäßriger Amidosulfonsäure und 2—3 min Rühren (bis zum Aufhören der Gasentwicklung). Sofort anschließend versetzt man mit 1 ml einer 0,2%igen Lösung von N-Äthyl-1-naphthylaminhydrochlorid in 96%igem Äthanol und füllt nach dem Vermischen mit Äthanol zur Marke auf. Die Farblösung wird nach 60 min (Benzidin, Diphenylin, o-Benzidin) bzw. 4 Std (o-Tolidin, o-Dianisidin) gegen Wasser photometriert. Eichkurven werden in analoger Weise aufgestellt. Zur Messung ist das Lange-Colorimeter mit folgenden Filtern geeignet: OG 2 (Benzidin, o-Tolidin); VG 9 (Diphenylin); BG 7 (o-Benzidin). Ferner eignen sich für Benzidin und Diphenylin die metallischen Interferenzfilter 620 bzw. 545 nm.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 101—107 (1960). Forschungsinst. f. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). H. Garschagen

Die jodometrische Bestimmung von Chloramin T kann nach R. Jensen, S. Garrin und F. Tayeau[1] auch bei Gegenwart von Formaldehyd durchgeführt werden, wenn man vor der Zugabe von Kaliumjodid mit Essigsäure ansäuert. Im anderen Fall wird das von Chloramin T schon in neutraler Lösung ausgeschiedene Jod zur Oxydation von Formaldehyd verbraucht. — *Ausführung.* Die Lösung mit etwa 0,5 g Chloramin T in 50 ml Wasser versetzt man mit 10 ml verd. Essigsäure und dann mit 10 g KJ und titriert nach 15 min das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 975—977. Lab. Chim. biol. med., Fac. Med. et Pharm., Bordeaux (Frankreich). G. Denk

Für die papierchromatographische Identifizierung von Flavon-Aglykonen durch Nachweis ihrer Alkali-Spaltprodukte haben W. J. Dunlab und S. H. Wender[1] folgendes Verfahren ausgearbeitet: Man führt auf Whatman-Papier Nr. 1 nach bekannten Methoden die papierchromatographische Entwicklung der Aglykone durch. Zugleich unterwirft man das zu identifizierende Aglykon der Alkalispaltung

nach folgender Technik: Man erhitzt je 1 mg Aglykon mit 2—3 ml 30%iger wäßriger Kalilauge während 2,5 Std unter Rückfluß, säuert den Ansatz nach dem Abkühlen mit verd. Schwefelsäure auf p_H 4 an, äthert die Lösung 3mal aus, wäscht die Ätherauszüge 2mal mit Wasser und verwendet nach dem Einengen das Konzentrat für die p-chr Entwicklung. Hierfür benützt man die folgenden Systeme (v/v/v): I. n-Butanol-Essigsäure-Wasser (6:1:2) (für absteigende Entwicklung), II. n-Butanol-Äthanol- je 1,5 n NH_3-$(NH_4)_2CO_3$-Puffer (40:11:19). III. n-Butanol-Nitromethan (2:1), mit Ammoniak-Ammoniumcarbonatpuffer gesättigt und IV. Chloroform-Essigsäure-Wasser (2:1:1). Mit II—IV entwickelt man aufsteigend. Zum Nachweis der Aglykone und ihrer Alkali-Spaltprodukte verwendet man A. Betrachtung im UV-Licht, B. UV-Licht nach Bedampfen der Chromatogramme mit Ammoniak, C. diazotierte Sulfanilsäure[2] und D. diazotiertes p-Nitranilin[3]. Eine Tabelle im Original enthält folgende R_f-Werte (Reihenfolge I—IV) und Farberscheinungen (Reihenfolge A—D): *o-Cumarsäure* 0,88; 0,47; 0,34; 0,85; blauweiß, gelbgrün, orange, weinrot. *p-Cumarsäure* 0,86; 0,44; 0,26; 0,79; negativ, glänzend blau, rosarot, graupurpur. *Ferulasäure* 0,81; 0,31; 0,25; 0,92; blau, himmelblau, purpur, graupurpur. *Isoferulasäure* 0,83; 0,40; 0,29; 0,90; blau, cremefarben, orangerot, dunkelpurpur. *Phloroglucin* 0,70; 0,79; negativ, blau, gelbbraun, braun. *o-Methoxyzimtsäure* diffus; 0,61; 0,38; Lösungsmittelfront; blau, undeutlich, mit C und D nicht kuppelnd. *m-Methoxyzimtsäure* diffus; 0,59; 0,34; Lösungsmittelfront, blau, sonst wie vorher. *p-Methoxyzimtsäure* diffus; 0,54; 0,27; Lösungsmittelfront; tief purpurrot, sonst wie vorher. *3,4-Dimethoxyzimtsäure* diffus; 0,44; 0,28; Lösungsmittelfront; blau, sonst wie vorher.

[1] J. Chromatography (Amsterdam) **3**, 505—507 (1960). Chem. Dpt., Univ. Norman, Okla. (USA). — [2] Albright, E. C., F. C. Larson u. W. P. Deiss: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **84**, 240 (1953). — [3] Bray, H. G., V. W. Thorpe u. K. White: Biochemic. J. **46**, 271 (1950). K. Söllner

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Indican (Indoxyl-o-sulfat) beschreiben A. M. Marko und F. B. Reynolds[1]. Die zu untersuchende, wäßrige Lösung, die bis zu 50 µg/ml Indican enthalten soll, wird mit 1 ml 3%iger p-Dimethylaminobenzaldehydlösung in 6 n Salzsäure versetzt und 30 min bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit tritt eine orange-braune Färbung auf. Dann setzt man 10,0 ml 2 m Natriumacetatlösung in 50%igem Äthanol zu, wonach die Lösung kirschrot wird. Man schüttelt um und mißt die Farbintensität bei 520 nm in einem Bausch und Lomb Colorimeter „Spectronic 20". Zur *Bestimmung im Urin* ist diese Methode ebenfalls geeignet, jedoch muß der Urin vorher durch eine Kohlesäule geschickt werden. Man behandelt Aktivkohle zunächst mit Palmitinsäure[2], trocknet sie und schlämmt sie in 0,5 n Natronlauge auf. Man läßt einige Stunden unter gelegentlichem Umrühren stehen, saugt ab, wäscht mit Natronlauge, dann 10mal mit dem 5fachen Volumen Wasser nach und schlämmt in Wasser auf. Diese Suspension bringt man in ein Pyrex-Rohr (150 mm lang, 6,5 mm ⌀), das am unteren Ende zu einer Spitze (20 mm lang, 2 mm ⌀) ausgezogen ist. Spitze und 5 mm Boden werden vorher mit Glaswolle verschlossen, nach Absetzen der Kohleschicht diese ebenfalls mit Glaswolle abgedeckt. Auf diese Säule bringt man 1,0 oder 2,0 ml Urin auf und wäscht 2mal mit 1 ml Wasser nach. Abtropfende Lösung und Waschwasser werden verworfen. Man eluiert mit 3mal 2 ml 0,7 m Phenollösung in Wasser und fängt das Eluat in 10 ml-Meßkolben auf. Man füllt mit Wasser zur Marke auf und bestimmt in aliquoten Teilen (1 ml) das Indican wie oben beschrieben.

[1] Canad. J. Biochem. **38**, 253—262 (1960). Depts of. Biochem. and Pediatrics, Univ. of Saskatchewan, Saskatoon (Kanada). — [2] Dalgliesh, C. E.: J. Clin. Pathol. **8**, 73 (1955). Ursula Baumann

Einen einfachen Nachweis für polycyclische o-Chinone beschreiben E. Sawicki und W. Elbert[1]. *9,10-Phenanthrachinon* (I), *9,10-Retenchinon* (II), *5,6-Chrysenchinon* (III) und *Dibenz(a,h)anthra-5,6-chinon* (IV) reagieren mit 3,4-Dimethoxyanilin in Eisessig unter Bildung einer blauen bis grünen Färbung. — *Zum Tüpfeltest* wird 1 Tr. der essigsauren Probelösung mit 1 Tr. einer 1,4%igen 3,4-Dimethoxyanilinlösung in Eisessig versetzt und im Wasserbad 20 min erhitzt. Die Nachweisgrenzen betragen: Für I = 12 μg, II = 15 μg, III = 5 μg und für IV = 18 μg. — *Zur quantitativen Bestimmung* werden 1 ml der essigsauren Probelösung mit 1 ml der Reagenslösung versetzt und das Gemisch 20 min im Wasserbad erwärmt. Es wird abgekühlt und mit Essigsäure auf 10 ml aufgefüllt. Gegen einen Reagentienblindansatz wird bei 590 nm (I, IV), 615 nm (II, III) die Absorption gemessen. Benzil, Chloranil, 1,4-Naphthochinon, 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, 4-Sulfo-1,2-naphthochinon, Acenaphthenchinon, Fluorenon, Anthrachinon und Benzanthron reagieren nicht. 1,4-Naphthochinone geben eine scharlachrote Färbung. Oxydationsmittel stören. Die Farbreaktionen der oben genannten Verbindungen mit konz. Schwefelsäure werden beschrieben. Sie sind jedoch nicht spezifisch.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 448—451 (1960). Air Poll. Engng. Res., R. A. Taft Sanitary Engng. Center, US.Dpt. Health, Educat., Welfare, Publ. Health Serv., Cincinnati, Ohio (USA). H. Zimmer

Die Trennung natürlich vorkommender p-Benzochinone führt M. Barbier[1] mittels *Dünnschicht-Chromatographie* aus. — *Arbeitsweise.* Man zerkleinert in einem Mörser das *tierische oder pflanzliche Untersuchungsmaterial* (z. B. Myriapoden) unter Zusatz von Äther, bringt den Ätherauszug auf die nach der Technik von R. H. Reitsema[2] und E. Demole[3] hergestellten, durch einstündiges Erhitzen auf 90—105° C aktivierten Chromatographierplatten und entwickelt mit n-Hexan-Äthylacetat (85:15) (A) oder Benzol-Äthylacetat (4:1) (B) nach bekanntem Verfahren. Die Substanzen zeigen folgende R_f-Werte (Reihenfolge A, B): *p-Benzochinon (BCh)* 0,21; 0,85. *Methyl-p-BCh* 0,43; —. *Äthyl-p-BCh* 0,58; —. *2-Methyl-5,6-dimethoxy-p-BCh* 0,47; —. *Embelin* 0,62; —. *2,6-Dimethoxy-p-BCh (aus Simaruba amara isoliert und synthetisch)* —; 0,44 (Skizzen von Chromatogrammen im Original).

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 649—651 (1959). Inst. Biol. Physico-chim., Paris (Frankreich). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 960 (1954); vgl. diese Z. **145**, 449 (1955). — J. Amer. Pharmac. Assoc., Sci. Edit. **43**, 414 (1954). — [3] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 24 (1958); vgl. diese Z. **164**, 413 (1958). K. Söllner

Zur colorimetrischen Bestimmung von Shikimisäure oxydieren L. D. Saslaw und V. S. Waravdekar[1] mit Perjodat zu einem konjugierten Aldehyd, der mit Thiobarbitursäure ein blaugefärbtes Reaktionsprodukt[2] gibt. — *Arbeitsweise.* 3,5 ml wäßrige Probelösung mit 2,5—60,0 μg Shikimisäure werden mit 0,5 ml 0,025 m Perjodsäure in 0,125 n Schwefelsäure vermischt und 60 min im Wasserbad von 56° C erwärmt. Danach gibt man 1,0 ml 2%ige Arsenigsäurelösung in 0,5 n Salzsäure zu, mischt und überführt nach 2 min einen aliquoten Teil von 1 ml oder weniger in ein Reagensglas, das 2,0 ml 0,6%ige Thiobarbitursäure enthält (p_H 2). Die Lösung wird auf 3 ml mit Wasser verdünnt und vermischt. Eine Blindprobe wird aus 1 ml Wasser und 2,0 ml Thiobarbitursäurelösung hergestellt. Man erhitzt beide Gläser 60—65 sec in einem kochenden Wasserbad und kühlt sofort in kaltem Wasser ab. Nach 1—5 min gibt man 0,3 ml 1,0 n Natronlauge zu und erhitzt innerhalb von 3 min nochmal 60—65 sec im Wasserbad. Nach Abkühlen im kalten Wasser (1 min) wird die Extinktion der Farblösung bei 660 nm im Beckman-Spektrophotometer gemessen. Falls die Lösung nicht gleich ver-

messen wird, darf man sie nur im Dunkeln stehen lassen. Nach 15 min tritt dann eine Extinktionsabnahme von 2%, nach 30 min von 4% ein. Die Eichkurve ist für 0—12,0 μg/ml gerade. Die Genauigkeit beträgt 5%. Die gleiche Reaktion wird von *2-Keto-3-desoxyphosphoheptonsäure* gegeben, die ein Zwischenprodukt bei der Bildung der Shikimisäure ist.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **37**, 367—368 (1960). Biochem. Branch, Armed Forces Inst. Pathol., Washington, D.C. (USA). — [2] WARAVDEKAR, V. S., u. L. D. SASLAW: J. biol. Chemistry **234**, 1945 (1959); vgl. diese Z. **174**, 291 (1960).

MARGOT ZIMMERMANN

Eine refraktometrische Methode zur Bestimmung von α-Pyrrolidon (I) neben γ-Butyrolacton (II) beschreiben M. F. ŠOSTAKOVSKIJ, F. P. SIDEL'KOVSKAJA und T. JA. OGIBINA[1]. Die große Differenz der Brechungsindices (n_D^{20}) für die beiden Komponenten (I: 1,4872; II: 1,4370) und der lineare Verlauf der Eichkurve im Bereich von 35—100% I gestatten, die Bestimmung auf ± 1% genau durchzuführen.

[1] Ž. prikl. Chim. **33**, 978—980 (1960) [Russisch]. Zelinskij-Inst. f. org. Chemie, Akad. Wiss. UdSSR.

H. WUNDERLICH

Ein modifiziertes Ehrlich-Reagens für Verbindungen mit Indolstruktur haben M. KNOWLTON, F. C. DOHAN und H. SPRINCE[1] entwickelt. Es können so auch kleinste Mengen mit großer Genauigkeit bestimmt werden. — *Ausführung. Modifiziertes Reagens.* Man löst 45 g p-Dimethylbenzaldehyd in 60 ml 12 n Salzsäure und verdünnt mit der Säure auf 100 ml. Das Ungelöste wird abzentrifugiert. Diese Reagenslösung ist fast gesättigt. — 0,5 ml der wäßrigen Probelösung (10^{-6} m an Indolverbindung) werden in einem Reagensglas 15 sec mit 2,5 ml Reagenslösung geschüttelt. Man mißt die Absorption dieser Lösung, die 375 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd und 0,5 ml Salzsäure je Milliliter enthält, 15 min nach Reagenszusatz im Beckman-Spektrophotometer DK2 gegen eine Blindlösung bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Verff. haben so bestimmt: *2-Methylindol* (545 nm), *Indol* (570), *Skatol* (585), *Indol-3-essigsäure* (545), *3-(2-Aminoäthyl)-indol* (Tryptamin, 575), *5-Hydroxyindolessigsäure* (555) und *5-Hydroxytryptamin* (Serotonin, 590). Bei Verringerung der Reagenskonzentration auf 80 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd und 0,1 ml Salzsäure je Milliliter lassen sich noch folgende Derivate bei 530 nm bestimmen: *1,2-Dimethylindol, 2,3-Dimethylindol, Indolin, D,L-Tryptophan, 5-Hydroxytryptophan, Lysergsäure, Pyrrol* und *Kryptopyrrol* und *Indoxylacetat* bei 475 nm.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 666—668 (1960). Veterans Admin. Hosp., Coatesville, Pa. (USA).

MARGOT ZIMMERMANN

Zum Nachweis von Indolen auf Papierchromatogrammen verwendet H. SPRINCE[1] das folgende modifizierte Reagens nach EHRLICH. Man besprüht mit einer 2%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in konz. Salzsäure (12,1 n) und nach 2—3 min mit einer 1%igen wäßrigen Natriumnitritlösung. Gleich darauf erscheinen die *Indolderivate* meist als tiefblaue Flecke mit Ausnahme von *Indican*, das sich orangebraun färbt. *Harnstoff* gibt einen intensiv gelben Fleck. Die Farben halten sich oft 1 Monat und länger unter schwachem Abblassen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 97—98 (1960). US. Veterans Admin. Hosp., Coatesville, Pa. und School Med., Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

E. MÜLLER, Würzburg

Die Zuordnung der Carbonylabsorptionen in Pyridonen gelingt L. J. BELLAMY und P. E. ROGASCH[1] durch Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Frequenzen der 4-Pyridone bei 1650 cm^{-1} werden nicht durch C—O-, sondern durch

C=C-Bindungen verursacht. Dagegen kann die Absorption bei 1590 cm^{-1} auf C=O-Schwingungen zurückgeführt werden. In 2-Pyridonen sind die Verhältnisse umgekehrt und die Carbonylgruppe absorbiert bei den höheren Frequenzen. Die Gründe hierfür werden von den Verff. diskutiert.

[1] Spectrochim Acta. (London) **16**, 30—34 (1960). ERDE, Ministry of Supply, Waltham Abbey, Essex (England). H. Garschagen

Zur polarographischen Bestimmung von Orotsäure (Uracil-4-carbonsäure) gibt F. Icha[1] folgende einfache *Arbeitsvorschrift* an. 1 ml der etwa 10^{-3} bis 10^{-4} m Probe-Orotsäurelösung (unter Umständen mit Ammoniakzusatz) werden mit 9 ml Britton-Robinson-Pufferlösung vom p_H-Wert 2,1 vermischt, durch Behandeln mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und bei $-0{,}4$ V beginnend an der Quecksilbertropfkathode gegen eine gesätt. Kalomelelektrode polarographiert. Die Höhe der gut auswertbaren Stufe bei $E_{1/2} = -0{,}68$ V ist im Bereich 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösungen der Konzentration direkt proportional. Die Auswertung kann mit Hilfe von Eichpolarogrammen oder nach der Methode mit Eichzusätzen erfolgen. — Die Abhängigkeit des polarographischen Diagramms vom p_H-Wert (2,1—8,1) wird untersucht und das Verhalten dreier sich bei steigendem p_H-Wert ablösender Stufen erörtert. — Zur Bestimmung von Orotsäure neben Aminouracil ist p_H 2,1 am besten geeignet. Gehalte an 6-Azauracil können neben Orotsäure bestimmt werden, wenn das Polarogramm beim p_H-Wert 7,5 aufgenommen wird, wo die Halbstufenpotentiale um etwa 200 mV getrennt liegen.

[1] Pharmazie **14**, 684—685 (1959). VEB Penicillin, Roztoky bei Prag (ČSR). K. Cruse

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Für die Bestimmung von CO_2 im Wein entwickelt J. E. Beck[1] folgende *Arbeitsweise.* Man kühlt die noch verschlossene Flasche Wein in Eis-Kochsalzmischung wenig unter 0° C ab (1 Std für 0,75 l, 30 min für 0,38 l), öffnet, gibt für je 100 ml Wein 1,5 ml 50%ige Natronlauge zu, verschließt mit einem Gummistopfen, schüttelt einige Minuten und läßt auf Zimmertemperatur kommen. 50 ml des alkalischen Weines und 3 ml 10%ige Wasserstoffperoxydlösung gibt man in einen 500 ml-Langhals-Rundkolben mit Tropftrichter und dicht unterhalb des Schliffs angeschmolzenem Glasrohr (8 mm ⌀). Daran schließen sich 3 Pyrex-Reagensgläser (25×200 mm) an mit Gummistopfen und Gaseinleitungsrohr mit Fritte. Das Auslaßrohr des 3. Reagensglases ist an Vakuum angeschlossen. Die Reagensgläser tauchen in Wasserbäder von weniger als 27° C. Die ersten beiden Reagensgläser enthalten je 20 ml 0,25 n Natronlauge, das letzte enthält 10 ml 0,25 n Natronlauge und 10 ml Bariumchloridlösung (60—65 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ in 1 Liter Wasser gegen Phenolphthalein neutralisiert). Man legt zunächst vorsichtig Vakuum an und steigert es bis zur vollen Stärke, sobald nur noch wenig Gasblasen entweichen. Dann gibt man 35 ml Phosphatlösung (20 g NaH_2PO_4 + 3 ml Phosphorsäure in 100 ml) in den Tropftrichter, läßt allmählich 30 ml zu und schüttelt gut durch. Jetzt erhitzt man, zunächst schwach, dann stärker, bis Flüssigkeit anfängt überzudestillieren. Man schließt die Vakuumleitung und läßt durch den Tropftrichter Luft ein. Den Inhalt der ersten beiden Reagensgläser (und, falls ein Niederschlag von Bariumcarbonat ausgefallen ist, auch den des dritten) überführt man in einen Erlenmeyer-Kolben, setzt 50 ml $BaCl_2$-Lösung zu und titriert

mit 0,25 n Salzsäure gegen Phenolphthalein. Die erhaltenen Werte sind noch besser als die nach der manometrischen Methode von M. J. Pro, A. Etienne und F. Feeney[2].

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 652—654 (1960). Alcohol Tobacco Tax Div. Lab., Internal Revenue Service, Washington, D.C. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 679 (1959); vgl. diese Z. **176**, 383 (1960). Margot Zimmermann

Für die chromatographisch-titrimetrische Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Wein schreibt V. Dimotaki-Kourakou[1] eine *Arbeitsweise* vor, bei der das Ammoniumion und die anderen Kationen am Ionenaustauscher festgehalten werden, während neutrale Substanzen (Zucker, Glycerin, Alkohol u. ä.) und Anionen durchlaufen. — *Ionenaustauscher.* In eine Bürette von 50 ml Inhalt, die am unteren Ende mit einem Bausch aus Glaswatte versehen ist, füllt man 25 g Amberlite IRC-50 (80—100 mesh) und durchspült das Harz 2—3mal mit 2 n Natronlauge, anschließend mit 2 n Salzsäure. Zuletzt wäscht man so lange mit dest. Wasser aus, bis dieses bei Zusatz von Silbernitratlösung keine Chloridreaktion mehr zeigt. Dann läßt man durch die Austauschersäule 50 ml einer Pufferlösung von p_H 7 $\pm$ 0,2 (siehe unten) laufen und spült wieder mit dest. Wasser (etwa 100 ml) nach, bis dieses mit Bleiacetatlösung keine Phosphatfällung mehr gibt. — *Ausführung.* Man titriert 10 ml der Weinprobe mit 0,1 n Natronlauge (Verbrauch n ml), versetzt dann weitere 50 ml des Analysenmateriales mit n — 0,5 ml 0,5 n Natronlauge und gibt die nunmehr schwach saure, p_H 4—5 zeigende Probe auf die Spitze der Austauschersäule. Man läßt mit einem Tempo von 1 Tr./2 sec abtropfen und wäscht das Harz mit 50 ml Wasser nach, wobei auch Amide, Oligopeptide und Aminosäuren ausgewaschen werden. Besteht das Untersuchungsmaterial aus Rotwein, so wird ein Teil der Farbstoffe vom Amberlite adsorbiert. Nun eluiert man mit 50 ml 1 n Salzsäure, spült mit 50 ml Wasser nach und überführt Eluat und Waschwasser unter Nachspülen mit 30 ml Wasser in einen Destillierkolben von 500 ml Inhalt. Nach Neutralisieren der Säure mit 2 n Natronlauge mit Helianthin als Indicator gibt man 2—3 Tr. Thymolphthaleinlösung zu, versetzt den Kolbeninhalt mit 40 ml Boratpuffer von p_H 9,0—9,5 (siehe unten) und destilliert etwa die Hälfte des Inhaltes in eine mit 10 ml 0,1 n Schwefelsäure beschickte Vorlage. Man titriert nun den Säureüberschuß mit Methylrot als Indicator mit 0,1 n Natronlauge zurück. 1 ml 0,1 n Schwefelsäure entspricht 1,4 mg Ammoniakstickstoff oder 1,7 mg Ammoniak. — *Pufferlösung p_H 7.* Man löst 15 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ und 3,35 g KH_2PO_4 in Wasser zu 1 Liter. — *Boratpuffer p_H 9,0—9,5.* Man löst 44,65 g Borsäure und 16 g Natriumhydroxyd in Wasser zu 1 Liter.

[1] Ann. Falsificat. Exp. chim. **53**, 337—348 (1960). Weininst., Athen (Griechenland). K. Söllner

Zum Nachweis von Hybridentraubensäften und -weinen haben H. Tanner und H. Rentschler[1] ihre früher[2] angegebene Methode noch weiter verbessert. Die an Aktivkohle adsorbierten Anthocyane werden nicht mehr mit Ameisensäure, sondern mit alkoholischer Ammoniaklösung extrahiert, das Eluat wird nach Einengen mit Phosphorsäure angesäuert. Tiefrote, zuckerfreie Weine brauchen allerdings für die Papierchromatographie nicht vorbereitet zu werden. Man trägt davon 100 μl auf die 4 cm lange Startlinie auf. Bei Weinen und Säften mittlerer Farbe und mit Zucker werden zunächst 50 ml mit etwa 1 g guter Aktivkohle versetzt und kurz aufgekocht. Man filtriert durch Filtertiegel G2 oder G3, spült mit 20 ml dest. Wasser nach und verwirft das Filtrat. Zur Elution unter vermindertem Druck verwendet man 100 ml einer auf 50° C erwärmten alkoholischen Ammoniaklösung (1 Teil konz. Ammoniak + 4 Teile 96%igem Alkohol). Man engt im Vakuum auf

2—3 ml ein und versetzt tropfenweise mit konz. Phosphorsäure, bis die blaugrüne Lösung wieder rot wird. Von dieser Lösung werden 100 µl auf das Papier aufgetragen. Bei farbstoffarmen Weinen geht man von 100 ml Wein oder Saft aus und verfährt wie beschrieben.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **51**, 130—131 (1960). Eidgen. Versuchsanstalt Wädenswil (Schweiz). — [2] Rentschler, H., u. H. Tanner: Mitt. Gebiete Lebenmittelunters. Hyg. **50**, 533 (1959); vgl. diese Z. **178**, 224 (1961).

L. Acker

Für die Untersuchung der Hybridenrotweine mittels Papierchromatographie der Farbstoffe haben P. Jaulmes und Ney[1] eine Methode ausgearbeitet. Es wird mit Papier Arches 302 oder Schl. & Sch. 2043 b Mgl (20×27 cm) aufsteigend gearbeitet. Man trägt 50 µl Wein (in Portionen von 4 µl unter jeweiligem Trocknen) in Flecken von 2 cm Länge und 0,5 cm Höhe auf. Als Fließmittel dient eine Mischung von 3,92 g reiner Phosphorsäure, 2,40 g Eisessig und 2,48 g reiner Borsäure, gelöst in 1000 ml Wasser (p_H der Lösung 1,81). Nach dem Chromatographieren, das etwa 2 Std in Anspruch nimmt, trocknet man in einem Luftstrom von 30° C. Das trockene Chromatogramm wird im UV-Licht von 366 nm betrachtet. Zur Prüfung der Brauchbarkeit der verschiedenen UV-Lampen trägt man auf Vergleichspapier Flecken des Farbstoffs Pinacyanol oder Chinaldinblau (Jodid des 1,1-Diäthylcarbacyanins) in einer Konzentration von 1 mg/l auf und regelt den Abstand dieses Papiers zur Lampe so, daß der Farbflecken bei dieser Konzentration durch Fluorescenz noch sichtbar ist, während ein Fleck aus der zweifach verdünnten Lösung im gleichen Abstand nicht mehr aufleuchten soll. In dieser Entfernung werden die Chromatogramme im UV-Licht untersucht. Hybridenweine sind dann anwesend, wenn unter diesen Bedingungen ein Fleck mit dem R_f-Wert 0,55 ± 0,09 rot fluoresciert. Dieser Fleck wird dem Diglucosid des Malvidins zugeschrieben, das nur in Hybridenweinen vorkommt. Die Fluorescenz des Pinacyanols ist derjenigen des Hybridenfarbstoffs sehr ähnlich und kann zur quantitativen Abschätzung benützt werden. Nähere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] Ann. Falsificat. Exp. chim. **53**, 180—183 (1960). L. Acker

Zur Schnellbestimmung von Kupfer in gebrannten alkoholischen Getränken hat A. Popov[1] die Abtrennung am Ionenaustauscher Wofatit F mit nachfolgender colorimetrischer Bestimmung angewandt. — *Arbeitsweise.* 100 ml des zu untersuchenden Getränkes durchlaufen mit einer Geschwindigkeit von 100 ml/Std eine Austauschersäule mit Wofatit F (Korngröße 0,1—0,3 mm; Höhe 5 cm; ∅ 1 cm). Es wird anschließend mit 10—20 ml destilliertem 40%igem Alkohol nachgewaschen. Man eluiert das Kupfer mit 10 ml 10%iger Salzsäure, wäscht mit 30 ml 1%iger Salzsäure und 20 ml Wasser nach und verdünnt das Eluat auf 100 ml. Davon wird ein aliquoter Teil mit 5—60 mg Kupfer entnommen, mit 10 ml Acetatpufferlösung (100 g Ammoniumacetat werden in 100 ml Wasser gelöst) versetzt und mit Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 0,5 ml 1%iger alkoholischer Rubeanwasserstoffsäurelösung wird auf 50 ml aufgefüllt und unter Verwendung von Rotfilter photometriert. Zur Herstellung der Eichlösungen dient eine Kupferacetatlösung (400 mg/l), deren Kupfergehalt elektrolytisch oder jodometrisch bestimmt wird. Aliquote Teile dieser Lösung werden mit 13 ml 10%iger Salzsäure versetzt, auf 100 ml verdünnt und weiter wie oben angegeben behandelt. Die relative Genauigkeit der Methode beträgt 3%.

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **12**, 223—226 (1959) [Russisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.)

Damjana Vukanović

Die Entfernung der die Betainbestimmung in Zuckerrübensaft und Pflanzenmaterial störenden Ionen beschreiben A. Carruthers, J. F. T. Oldfield und H. J. Teague[1]. *Cholin, Dimethyl-* und *Methylglykokoll, Aminosäuren* und *Ionen* werden an Ionenaustauschern absorbiert, das *Betain* wird in der abfließenden Lösung bestimmt. — *Ausführung.* Man behandelt 500 ml De-Acidite FF (16 bis 50 mesh) mit dem zweifachen Volumen 2 n Natronlauge und 250 ml Amberlite IRC-50 (16—50 mesh) mit dem 10fachen Volumen 1 n Salzsäure. Man wäscht beide Austauscher säure- bzw. alkalifrei, trocknet und mischt sie. 10 ml des Gemisches schlämmt man in soviel Wasser auf, daß die Harzoberfläche gerade bedeckt ist (bei größerer Wassermenge tritt unter Umständen Entmischung auf) und füllt die Aufschlämmung in eine Chromatographiesäule (16 × 150 mm), die einen Ansatz von 0,6 mm ⌀ hat. *Zur Betainbestimmung im Zuckerrübensaft* bringt man 10 ml der zu untersuchenden Lösung (mit 1,5—7,5 mg Betain/ml) auf die Säule auf und fängt die abtropfende Flüssigkeit auf (Geschwindigkeit etwa 1 ml/min). Man wäscht mit Wasser nach, bis ein Gesamtvolumen von 50 ml erreicht ist. 10 ml davon säuert man mit 1,0 ml in Salzsäure an und gibt 10 ml Ammoniumreineckatlösung zu (10 g/200 ml Wasser mit 3—4 ml Salzsäure auf p_H 1 gebracht). Man kühlt auf 5° C ab und saugt das ausgefallene Betainreineckat durch eine Glasfritte ab. Man wäscht den Niederschlag mit 6mal 5 ml Äther säurefrei (Kontrolle mit Indicatorpapier), löst ihn in 10 ml 70%igem wäßrigem Aceton auf und wäscht die Fritte mit 10 ml Wasser nach. Das Betain in dieser Lösung wird nach H. G. Walker jr. und R. Erlandsen[2] titriert, indem man je 10 ml 0,1 n Silbernitrat- und Natriumnitratlösung zugibt, das ausfallende Silberreineckat abfiltriert, mit 20 ml Wasser nachwäscht und das Betainnitrat im Filtrat mit 0,01 n Natronlauge gegen Methylrot titriert. — *Zur Bestimmung in Pflanzenmaterial* werden 50 g zerkleinerte Wurzeln oder Blätter in 200 ml Wasser 5 min gekocht, die abgedampfte Flüssigkeit ersetzt (Gefäß vor und nach Erhitzen wiegen), das Gemisch 10 min in einem Mixer zerkleinert und filtriert. 50—70 ml des Extraktes bringt man auf die Säule auf und wäscht mit Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 100 ml nach. Man dampft 50 ml dieser Lösung auf 10 ml ein, säuert an und arbeitet weiter, wie oben beschrieben.

[1] Analyst **85**, 272—275 (1960). British Sugar Corp. Ltd., Res. Labs., Bramcote, Nottingham (England). — [2] Walker jr., H. G., u. R. Erlandsen: Analyt. Chemistry **23**, 1309 (1951); vgl. diese Z. **137**, 310 (1952/53). Ursula Baumann

Die Bestimmung der gesättigten Triglyceride in Fetten nehmen L. R. Eshelman, E. Y. Manzo, S. J. Marcus, A. E. Decoteau und E. G. Hammond[1] im Prinzip so vor, daß sie die ungesätt. Glyceride mit Mercaptoessigsäure reagieren lassen und dann die gesätt. Glyceride abtrennen. Sie lassen das zu untersuchende Fett mit einer nach der Jodzahl des Fettes berechneten Menge an Mercaptoessigsäure bei 50° C reagieren. Nach Zugabe von Alkohol-Petroläther (21:50) wird mit Ammoniak neutralisiert. Der Überschuß an Reagens und ein Teil der Reaktionsprodukte werden durch Waschen mit Wasser entfernt. Die übrigen Umsetzungsprodukte werden in Petrolätherlösung an einer Austauschersäule (aus N,N-Diäthylaminoäthylcellulose) entfernt. Der Rückstand des Durchlaufs besteht dann im wesentlichen aus den gesätt. Triglyceriden. Das Verfahren ist im Original in allen Einzelheiten beschrieben unter Angabe der Schwierigkeiten, die bei der Durchführung auftreten können.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 844—847 (1960). Dep. Dairy Food Ind., Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA). L. Acker

Zur Abtrennung und zur Identifizierung von Alkoxyglyceriden in Fischleberölen geben B. Hallgren und S. O. Larsson[1] ein Verfahren an. Zunächst wird das Unverseifbare an einer Adsorptionskolonne aus aktiviertem Al_2O_3 abgetrennt. Die

Kohlenwasserstoffe werden mit Petroläther, das Cholesterin wird mit Methylenchlorid eluiert. Dann kann man die Alkoxyglyceride mit 10% Methanol in Methylendichlorid eluieren. Die Menge wird gravimetrisch bestimmt. Die so gewonnene Fraktion wird einer Veresterung nach E. Müller und W. Rundel[2] mit Diazomethan und Bortrifluorid unterworfen. Die Dimethylester werden durch Chromatographie an Al_2O_3 von den Monoestern und unveränderten Verbindungen abgetrennt. Sie werden mit 25% Diäthyläther in Petroläther eluiert und der Gaschromatographie unterworfen. Verff. arbeiten mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 116, bei 247—265° C. Als stationäre Phasen dienen Siliconfett und der Polyester Reoplex 400 (Geigy). Trägergas ist Helium. Die Retentionszeiten betragen bis zu 18 min. Die Logarithmen der Retentionszeiten bezogen auf Methylbehenat ergeben gegen die Atomnummern aufgetragen eine gerade Linie. Alle gesätt. Verbindungen liegen auf einer Geraden, die ungesätt. auf einer dazu parallelen. Die Proben werden vor und nach Hydrierung untersucht. Die einzelnen Komponenten werden massenspektrometrisch identifiziert. Außer den *Glyceriden des Chimyl-, Batyl- und Selachylalkohols* werden noch 7 weitere Glyceride (C_{14}—C_{22}) identifiziert.

[1] Acta chem. scand. **13**, 2147—2148 (1959). Dep. Med. Biochem., Univ. Gothenburg (Schweden). — [2] Angew. Chem. **70**, 105 (1958). Margot Zimmermann

Für die Bestimmung der fettfreien Trockenmasse von Butter ist von der *Deutschen Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch, Milchprodukte und Molkereihilfsstoffe*[1] eine Einheitsmethode ausgearbeitet worden. Ausgehend von einer Probemenge von 8—10 g, die in ein 250 ml-Becherglas eingewogen wird, verdampft man das Wasser auf einer Heizplatte oder über kleiner Flamme. Nach Abkühlen auf etwa 40° C löst man den Inhalt in warmem Petroläther, filtriert durch einen Glasfiltertiegel G3 und spült mit warmem Petroläther nach. Man trocknet 30 min bei 103—105° C und wiederholt die Trocknung bis zur Gewichtskonstanz. Der so erhaltene Rückstand ist die fettfreie Trockenmasse der Butter.

[1] Milchwissenschaft **15**, 346—347 (1960). L. Acker

Die Bestimmung der Jodzahl von Butterfett nach der Methode von Wijs ist vom *Internationalen Milchwirtschaftsverband*[1] in folgender Weise standardisiert worden. 0,4—0,45 g des klar filtrierten Butterfettes löst man in 15 ml CCl_4, versetzt mit genau 25 ml (Bürette) Reagens nach Wijs (siehe unten) und läßt 1 Std im Dunkeln verschlossen stehen. Dann fügt man 20 ml 10%ige Kaliumjodidlösung und etwa 150 ml Wasser zu, mischt gut durch und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung unter Verwendung von 2 ml 0,5%iger Stärkelösung (5 g Stärke + 10 mg HgJ_2 in 1000 ml Wasser) als Indicator. Mit den gleichen Reagentien wird eine Blindprobe durchgeführt. — *Reagens nach Wijs.* Man löst etwa 9 g Jodtrichlorid in 1000 ml einer Mischung von 700 ml konz. Essigsäure (99—100%) und 300 ml CCl_4. Zur Bestimmung der Halogenkonzentration versetzt man 5 ml der Lösung mit 5 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und 30 ml Wasser und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung mit Stärkelösung als Indicator (Zugabe erst am Ende der Titration). Nun gibt man zur Jodtrichloridlösung 10 g gepulvertes Jod und schwenkt so lange um, bis so viel Jod gelöst ist, daß der titrimetrisch ermittelte Halogengehalt mehr als das 1,5fache des Ausgangswertes beträgt. Dann filtriert oder dekantiert man und verdünnt mit einer Mischung von Essigsäure und CCl_4, bis 5 ml genau 10 ml 0,1 n Thiosulfatlösung äquivalent sind. Im Dunkeln aufbewahren.

[1] Milchwissenschaft **15**, 339 (1960). L. Acker

Zur Bestimmung von Glucose in Hydrolysaten von Stärke und anderen Polysacchariden haben M. D. Smith, M. W. Radomski und J. J. Kagan[1] folgendes *mikrobiologische Verfahren* ausgearbeitet: Man stellt eine Stammkultur von Lactobacillus casei (ATCC 7464) in Glucose-Agar-Hefe-Medium[2] her, die innerhalb von 18 bis 24 Std bei 37° C bebrütet wird, bis starkes Wachstum erfolgt. Dann bewahrt man die Kultur bis zur nächsten Beimpfung kühl auf. Als Nährmedium benützt man die für die Riboflavinbestimmung verwendete Nährflüssigkeit, in der man jedoch das photolysierte Pepton und den Hefeextrakt durch 1% Bacto-Pepton und 0,2% Bacto-Hefeextrakt ersetzt. L-Cystin, L-Asparagin und L-Glutaminsäure setzt man zu je 0,025% zu. Man autoklaviert das Medium 20 min lang bei 1,05 at in 100 ml-Portionen in Erlenmeyer-Kolben mit Watteverschluß. Als Puffer dient eine Lösung von 8,00 g Natriumchlorid und 1,00 g wasserfreiem Natriumacetat in 100 ml dest. Wasser, dem man 0,5 ml Salzlösung[3] zusetzt und das man anschließend mit Essigsäure auf p_H 6,8 einstellt. Zur Gewinnung gewaschener Impfbakterien beschickt man 4 Zentrifugengläser zu 50 ml mit je 20 ml Nährmedium, 4 ml 1 m Glucoselösung, 0,16 ml Riboflavonlösung (25 μg/ml) und dest. Wasser zu je 40 ml, autoklaviert 20 min lang, impft mit aus der vorher hergestellten Kultur entnommenen L. casei und bebrütet 24 Std lang bei 37° C. Dann zentrifugiert man die entstandenen Suspensionen 15 min lang mit 3000 U/min, entfernt die überstehende blanke Flüssigkeit, vereinigt die Zentrifugate der vier Gläser unter Suspendierung in 25 ml steriler 0,9%iger Kochsalzlösung, zentrifugiert wieder und wiederholt die Reinigung der Bakterien auf gleiche Weise. Dann schüttelt man diese mit 2 ml steriler NaCl-Lösung an und zieht die Suspension in eine Tropfpipette mit Gummikappe, die eine genaue Dosierung gestattet, auf. Sie reicht für etwa 25 Bebrütungen aus. Zur Durchführung des Glucosetestes gibt man aliquote Mengen des zu analysierenden Hydrolysates mit höchstens 4 mg Glucosegehalt in 150 × 15 mm große Reagensgläser, fügt 1 ml Pufferlösung zu und ergänzt mit Wasser auf 10 ml. Ebenso beschickt man weitere Gläser mit Mengen von 0—4 mg Glucosestandard. Man autoklaviert alle Gläser 5 min lang, kühlt und impft den Inhalt jedes Glases mit je 2 Tr. der L. coli-Suspension, läßt 2 Std lang bei 37° C stehen, spült dann die Ansätze mit je 2mal 10 ml Wasser in Bechergläser und titriert elektrometrisch mit 0,05 n Natronlauge auf p_H 6,75 $\pm$ 0,05. Bei Verwendung einer 5 ml-Mikrobürette beträgt die Fehlergrenze $\pm$ 1,5%.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 678—680 (1960). Dep. Food Chem., Univ. Toronto, Ontario (Canada). — [2] Strong, F. M.: „Estimation of the Vitamins"; Dann, W. J., u. G. H. Satterfield: eds., Biological Symposia, Vol. XII, p. 143, Jaques Cattell Press, Lancaster, Pa., 1947. — [3] Assoc. Off. Agric. Chemists, „Official Methods of Analysis" 8th ed., 1955. K. Söllner

Die Verfahren der Stärkebestimmung auf titrimetrischem, colorimetrischem und polarimetrischem Wege haben H. Hadorn und F. Doevelaar[1] in systematischen, sehr umfangreichen Untersuchungen überprüft und verbessert. Die titrimetrische Methode nach von Fellenberg (Lösen der Stärke mit heißer $CaCl_2$-Lösung, Fällung als Jodstärke, Oxydation mit eingestellter Dichromat-Schwefelsäure, Berechnung aus dem Verbrauch an Dichromat) erfordert die Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes bei der Heißextraktion, um einen Stärkeabbau zu verhindern. Für die Berechnung der einzelnen Stärkearten kann ein und derselbe Faktor benützt werden (1 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung = 0,695 mg Stärke). Fettreiche Lebensmittel müssen vorher entfettet werden, indem man bei wasserarmen Erzeugnissen unmittelbar mit Äther auszieht, bei wasserreichen wird vorher noch zweimal mit absol. Alkohol behandelt. Zur colorimetrischen Bestimmung wird die Stärke durch Kochen mit 40%iger $CaCl_2$-Lösung in Lösung gebracht. Davon wird ein bestimmtes

Volumen mit Jodlösung versetzt und die Extinktion der Jodstärkelösung gemessen, wobei das Absorptionsmaximum je nach Stärkeart zwischen 570 und 590 nm schwanken kann. Deswegen und auch im Hinblick auf den unterschiedlichen Amylosegehalt der einzelnen Stärkearten ist die Aufstellung einer besonderen Eichkurve für jede Stärkeart erforderlich. Für die polarimetrische Bestimmung nach Baumann und Grossfeld wurden die Bedingungen etwas genauer festgelegt und damit die Streuungen wesentlich vermindert. Die Stärke wird dabei in verdünnter heißer Salzsäure gelöst und nach Klärung ihr Drehwert bestimmt. Für diese Klärung werden die Carrez-Lösungen (15%ige Kaliumferrocyanid- und 30%ige Zinksulfatlösung) vorgeschlagen. Nach Fällung der Stärke mit Tannin und Bleiessig wird die Drehung der übrigen optisch aktiven Stoffe ermittelt; aus der Differenz ergibt sich der Drehwert der Stärke. Von den untersuchten Verfahren erwies sich die titrimetrische Methode als am zuverlässigsten, vor allem deswegen, weil sie von der Stärkeart unabhängig ist. Die polarimetrische Methode versagt z. B. bei Fleischkonserven wie überhaupt bei Erzeugnissen mit niedrigem Stärkegehalt. Die Einflüsse der einzelnen Faktoren (Erhitzungstemperatur und -dauer, p_H-Wert, Zusammensetzung der Reagentien) wurden sehr eingehend studiert. Die dabei gemachten Beobachtungen führten zu neuen Arbeitsvorschriften, die im Original ausführlich mitgeteilt werden.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **51**, 1—68 (1960). Lab. VSK, Basel (Schweiz). L. Acker

Für die Trockenmassebestimmung in getrockneten Milchprodukten ist von der *Deutschen Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch, Milchprodukte und Molkereihilfsstoffe*[1] eine Einheitsmethode ausgearbeitet worden. Im Hinblick auf die bei höherer Temperatur zu erwartenden Verluste an organischer Substanz durch Kondensationsreaktionen wird die Trocknung 6 Std bei 87 ± 2° C vorgenommen und dann in stündlichen Abständen so lange fortgesetzt, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist oder nur noch ein leichter Gewichtsanstieg beobachtet wird. Der letzte vor der Gewichtszunahme beobachtete Wert ist für die Berechnung heranzuziehen. Für die Probeentnahme sowie für die Vorbereitung der Proben werden eingehende Vorschriften gegeben. Auf die wichtigsten Fehlerquellen wie unterschiedliche Temperaturen im Trockenschrank, Bildung von Lactosehydrat durch zu hohe relative Luftfeuchtigkeit, zu langsames Einwiegen, wird hingewiesen.

[1] Milchwissenschaft **15**, 345—346 (1960). L. Acker

Zur Bestimmung von L-5-Vinyl-2-thiooxazolidon (VTO) in pflanzlichem Material und in Milch haben M. Kreula und M. Kiesvaara[1] eine Methode angegeben. Die Verbindung entsteht auf enzymatischem Wege aus Progoitringlykosid, das in den Samen und Wurzeln von Cruciferen vorkommt. Als Beispiel sei die *Bestimmung in Milch* wiedergegeben, wo VTO in besonders niedriger Konzentration gefunden wird: 300 ml *Milch* werden nach Erhitzen auf 85° C und raschem Abkühlen zweimal mit 500 ml Äthylacetat in einem Scheidetrichter geschüttelt. Man dampft die vereinigten Extrakte im Vakuum zur Trockne, behandelt den Rückstand viermal mit 5 ml 1%iger Ammoniaklösung unter leichtem Schütteln und gleichzeitigem Erwärmen im Wasserbad. Die ammoniakalischen Auszüge werden vereinigt und mit 18%iger Essigsäure neutralisiert (p_H 6,5—7,5). Das Milchfett wird durch zweimaliges vorsichtiges (Emulsionsbildung!) Ausschütteln mit 5 ml Petroläther entfernt. Die wäßrige Phase, etwa 20 ml, schüttelt man in einem kleinen Scheidetrichter zweimal mit je 30 ml Chloroform aus. Der Chloroformextrakt wird in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben im Vakuum unter leichtem Erwärmen zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 0,5 ml

heißem Wasser gelöst; davon werden 0,3 ml zur Papierchromatographie verwendet, die zweidimensional absteigend zuerst mit 0,5%iger Essigsäure und dann mit Methanol-Äther (1:1) vorgenommen wird. Nach Trocknen des Papiers wird der VTO enthaltende Flecken im UV-Licht markiert und ausgeschnitten. Man eluiert das kleingeschnittene Papierstück zweimal mit 2,5 ml heißem Wasser. Ein gleichgroßes Stück Papier aus der Nachbarschaft des zu untersuchenden Fleckens wird in gleicher Weise behandelt. Man nimmt die Absorptionskurve zwischen 220 und 290 nm auf und verbindet die bei 225 und 260 nm erhaltenen Extinktionen durch eine Gerade. Der Abstand des Absorptionsmaximums bei 240 nm von dieser Geraden wird als Extinktion der gesuchten Verbindung gewertet. Durch Multiplikation dieser Extinktion, zunächst mit einem Korrekturfaktor 1,16 und dann mit 7,5, erhält man das VTO in Mikrogramm/Milliliter der Meßlösung.

[1] Acta chem. scand. **13**, 1375—1382 (1959). Lab. Valio, Lab. Found. Chem. Res., Biochem. Inst., Helsinki (Finnland). L. Acker

Über die Analyse von Myoglobinfraktionen an der Schnittoberfläche von Rindfleisch berichten R. W. Dean und C. O. Ball[1]. Es handelt sich um eine Untersuchung über die Verfärbung von nach verschiedenen Verfahren verpacktem Konservenfleisch und um die Frage, ob Metmyoglobin wieder in Oxymyoglobin übergehen oder zu Myoglobin reduziert werden kann. In der Annahme, daß die Verfärbung des Fleisches durch diese 3 Farbstoffe wesentlich bedingt ist, werden Extinktions- und Reflexionsmessungen nach bekannten Methoden und Kombinationen beider Verfahren durchgeführt.

[1] Food Techn. **14**, 271—286 (1960). Food Sci. Dpt., Rutgers, State Univ. New Brunswick, N.J. (USA). E. Müller, Würzburg

Eine polarographische Methode zur Nitritbestimmung in Pökellaugen nach Überführung in Nitrosonaphthol wird von J. H. Dhont[1] beschrieben. — *Ausführung.* 20—40 ml Lauge werden, mit 0,20 ml gesätt. Natriumacetatlösung vermischt, 30 min im siedenden Wasserbad erwärmt (Abtrennung von Protein). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird auf 50 ml aufgefüllt und filtriert. 2,00 ml Filtrat werden im 10 ml-Kolben in Eiswasser mit 0,50 ml 2-Naphthollösung (zu 2 g NaOH in 50 ml werden 2 g Naphthol gegeben, dann wird auf 100 ml aufgefüllt) und 0,25 ml 19%iger Salzsäure vermischt und 1 Std sich selbst überlassen. Parallel hierzu wird eine weitere Probe von 2 ml nach Zusatz von 0,50 ml 0,2%iger Natriumnitritlösung ebenso behandelt. Jede Lösung wird dann mit 5 ml Äthylalkohol und 1 ml 12%iger Ammoniaklösung versetzt und auf 10 ml aufgefüllt. Beide Lösungen werden zwischen $-0{,}1$ und $-0{,}5$ V gegen die Bodenelektrode polarographiert. Nach Korrektur um den Grundstrom wird die Höhe der Nitrosonaphthol-Reduktionsstufe bei $E_{1/2} = 0{,}33$ V (p_H 9,9) mit Hilfe des Polarogramms mit dem bekannten Zusatz ausgewertet. Zur Blindkorrektur bei sehr geringen Nitritgehalten wird empfohlen, die 2,00 ml Filtrat mit 1 Tr. 10%iger Harnstofflösung und 0,25 ml 19%iger Salzsäure zu versetzen, nach 30 min 0,50 ml Naphtholreagenslösung zuzugeben und wie oben angegeben weiter zu analysieren, da auf diese Weise eine echte nitritfreie Blindlösung erhalten wird. 6 Analysen einer Lauge mit 0,175% Nitrit zeigten einen mittleren Fehler von 0,8%. 0,0075% Nitrit sind noch bestimmbar.

[1] Analyst **85**, 144—146 (1960). Central Inst. f. Nutrition a. Food Res., Utrecht (Niederlande). K. Cruse

Zur Analyse der flüchtigen Stoffe aus Kaffee ziehen A. Zlatkis und M. Sivetz[1] die *Gaschromatographie* heran. Untersucht wurden eine Kaffeearomaessenz, gewonnen aus geröstetem Kaffee durch Befeuchten oder Erhitzen und Kondensieren

der flüchtigen Bestandteile bei tiefen Temperaturen (flüssiger Stickstoff oder Trockeneis), sowie eine Fraktion schwerer flüchtiger Anteile, durch Wasserdampfdestillation im Vakuum erhalten und durch Ätherbehandlung angereichert. Nach der Vorfraktionierung an einer Säule von Siliconöl auf Celite erwies sich für die Auftrennung der ersten Fraktion eine Säule aus einer Mischung von Äthylencarbonat und Propylencarbonat auf „C-22 firebrick" als Trägermaterial, das mit Königswasser behandelt worden war, als am besten geeignet. Es wurde bei Zimmertemperatur aufgetrennt. Die schwerer flüchtige zweite Fraktion ließ sich gaschromatographisch nicht so gut analysieren. Es wurde mit 20% Tetraäthylenglykoldimethyläther auf dem gleichen Trägermaterial oder Carbowax „K 1500" auf Celite bei 100° C gearbeitet.

[1] Food Res. **25**, 395—398 (1960). Dpt. of Chemistry, Univ. Houston, Tex., und J. A. Folga & Co., Houston, Tex. (USA). L. Acker

Für den Nachweis von Fremdfett in Kakaoerzeugnissen haben H. Woidich, H. Gnauer und O. Riedl[1] ein *gaschromatographisches Verfahren* ausgearbeitet. Die Methylester der Fettsäuren (dargestellt aus den nach Verseifung gewonnenen freien Fettsäuren durch Veresterung mit Diazomethan oder durch Umesterung mit methanolischer Salzsäure) werden bei einer Trenntemperatur von 200—240° C auf die Säule gegeben. Für den Trenneffekt ist die Natur der *flüssigen Phase* wesentlich. Die besten Erfahrungen wurden mit *Bernsteinsäurediäthylenglykolpolyester und Apiezon L* gemacht. Zur Meßanordnung wurde die Verbrennung der aus der Säule austretenden Fraktionen nach A. E. Martin und J. Smart[2] mit anschließender Bestimmung des CO_2 gewählt. Handelsübliche Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle können für diese Anordnung umgebaut werden, wozu dann lediglich noch ein CuO-Ofen und ein $CaCl_2$-Rohr erforderlich sind. Mit dieser Methode sollen sich noch 0,01% Laurinsäuremethylester nachweisen lassen.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **112**, 184—190 (1960). Forschungsinst. d. Ernährungswirtschaft, Wien. — [2] Nature (London) **175**, 422 (1955); vgl. diese Z. **148**, 128 (1955/56). L. Acker

Zum Nachweis von L-Ascorbinsäure benutzt S. Bączyk[1] die bekannte Reaktion mit Hexacyanoferrat(III), stellt das entstandene Cyanoferrat(II) aber nicht wie üblich mit Eisen(III) oder Molybdat, sondern mit Titan(IV)-chlorid fest. An der Bildung des rotbraunen Niederschlages von $Ti[Fe(CN)_6]$ sind noch 0,02 mg Ascorbinsäure in 1 ml Lösung zu erkennen. — *Ausführung.* Man verreibt einige Gramm des zu prüfenden Pflanzenmaterials im Mörser mit etwa der doppelten Menge 2%iger Oxalsäurelösung, die als Lösungsmittel und Stabilisator von Vitamin C dient. 2 ml der überstehenden Lösung versetzt man mit 1 ml 0,5%iger wäßriger Lösung von Kaliumcyanoferrat(III) und 0,5 ml 10%iger Lösung von $TiCl_4$ in 1:1 verd. Salzsäure. Wenn innerhalb 1 min ein rotbrauner Niederschlag entsteht, gilt die Reaktion als positiv. Nach längerer Zeit können auch andere im Pflanzenmaterial vorkommende reduzierende Stoffe Niederschlagsbildung bewirken. In Konzentrationen bis zu 1,5 mg/ml Lösung stören reduzierende Zucker, Cystein, Glutathion, Tannin und ähnliche Stoffe nicht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 715—717 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Med. Akad. Poznań (Polen). A. Kurtenacker

Die Bestimmung von Spuren Siliconen in Nahrungsmitteln und biologischem Material durch Spektroskopie im sichtbaren und infraroten Licht führen H. J. Horner, J. E. Weiler und N. S. Angelotti[1] durch. 1. *Spektroskopie im sichtbaren Licht.* a) *Herstellung der Eichkurve.* Man mischt 2—3 g Natriumperoxyd in einer

Parrschen Bombe mit 50—100 mg Sucrose und gibt genau 0,0321 g Feldspat höchsten Reinheitsgrades zu. Man füllt die Bombe mit Natriumperoxyd auf und erhitzt sie 30—40 sec mit dem Gebläse. Man läßt abkühlen und löst den Inhalt zunächst in Wasser (lebhafte Reaktion) und überführt die Lösung quantitativ in einen 400 ml-Nickeltiegel (etwa 275 ml). Den Rest löst man in konz. Salzsäure, vereinigt die Lösungen, gibt noch 35 ml konz. Salzsäure zu und füllt die Lösung in einem 1000 ml-Meßkolben mit ionenfreiem Wasser zur Marke auf. Nach 2 Std entnimmt man aliquote Teile (entsprechend 0,005—0,06 mg Silicon), verdünnt sie in einem 100 ml-Meßkolben auf 50—60 ml und setzt 2 ml Ammoniummolybdatlösung (18,8 g Molybdat in 75 ml Wasser lösen, 23 ml konz. Schwefelsäure zusetzen und auf 250 ml auffüllen) zu. Man läßt 30 min stehen, gibt 2,0 ml Oxalsäurelösung (20 g in 180 ml Wasser) zu, wodurch die Störung durch Phosphorsäure und Fluorid ausgeschaltet wird, und schüttelt um. Man setzt 1 ml Reduktionsreagenslösung zu, füllt zur Marke auf und läßt 20 min stehen. Der p_H-Wert muß 1,2—1,7 betragen. Man mißt die Extinktion bei 800 nm in einer 50 mm-Küvette. — b) *Zur Analyse von Nahrungsmitteln* wägt man so viel der Probe in Platintiegel ein, daß man $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ mg Silicium/ml Lösung erwarten kann. Man trocknet unter einer Infrarotlampe, setzt 15% rauchende Schwefelsäure und dann tropfenweise rauchende Salpetersäure zu, bis der Rückstand ganz bedeckt ist. Man erwärmt unter der Lampe bis Schwefeltrioxyddämpfe aufsteigen, setzt wieder Salpetersäure zu und wiederholt das so oft, bis fast aller Kohlenstoff oxydiert ist. Man erhitzt den trockenen Rückstand auf 800° C (Muffelofen) und schmelzt ihn dann mit Soda (5fache Menge) ein, nimmt die Schmelze in Salzsäure auf, ergänzt mit Wasser auf 100 ml und bestimmt den Kieselsäuregehalt wie oben beschrieben. Aus ihm kann der Silicongehalt errechnet werden. — *Reduktionsreagens.* Man löst 2 g wasserfreies Natriumsulfit in 25 ml Wasser, setzt 0,5 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure zu, mischt mit einer Lösung von 25 g Natriumhydrogensulfit in 200 ml Wasser und füllt mit Wasser auf 250 ml auf. — 2. *Infrarotspektroskopie.* In Fällen, bei denen nicht nur die Menge, sondern auch die Struktur des Silicons interessiert, nimmt man ein Infrarotspektrum auf. Man extrahiert das Silicon aus der Probe mit Schwefelkohlenstoff (Abzug), eventuell auch mit Benzol oder Chloroform (dann werden die Extrakte eingedämpft und in Schwefelkohlenstoff aufgenommen) und mißt das Spektrum in 0,6 mm Kochsalzküvetten zwischen 7,5 und 9 μ.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 858—861 (1960). Analyt. a. Spectroscopy Labs., Dow Corning Comp., Midland, Mich. (USA). URSULA BAUMANN

Die photofluorimetrische Bestimmung von Äthoxychin (Santochin, S) in Nahrungs- und Futtermitteln führt R. S. GORDON[1] nach folgendem *Verfahren* aus: *Eichkurve.* Man stellt ein Photofluorimeter auf 0 gegen reinen wasserfreien Äther (Ae) und auf 100 gegen eine Lösung von 5 μg/ml Chininsulfat in 0,1 n Salzsäure ein, ermittelt die Fluorescenzwerte von Standardlösungen mit 0,02, 0,03, 0,05, 0,08 und 0,10 μg S in 1 ml Ae und trägt die gefundenen Werte in ein Koordinatensystem ein. — *Bestimmung.* 10 g des feingepulverten Analysenmaterials reibt man mit 50 ml Ae an, dekantiert nach 10 min langem Stehen den Auszug auf ein Spezialfilter mit Whatman-Papier Nr. 1 und extrahiert das Material weiterhin auf gleiche Weise noch 2mal mit je 25 ml Ae. Dann bringt man das Extraktionsgut quantitativ auf das Filter und wäscht es so lange mit Ae aus, bis das Endvolumen der Ae-Auszüge 200 ml beträgt. Von diesem verdünnt man 10 ml mit Ae auf 100 ml (Verdünnung 1). Dann füllt man 10 ml der Verdünnung 1 wieder im Verhältnis 1:10 mit Ae auf (Verdünnung 2). Hiervon schüttelt man in einem Erlenmeyer-Kolben mit Glasstopfen einen aliquoten Teil mit 3—5 g wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert nach 5 min in die Küvette des Photofluorimeters, ermittelt

den Fluorescenzwert und vergleicht diesen mit der Eichkurve. Zur Kontrolle verreibt man eine Probe des zu untersuchenden Nahrungs- oder Futtermittels mit einer genau abgewogenen Menge S und führt mit dieser Anreibung das Verfahren nochmals durch. Die Differenz der gefundenen Werte muß der Menge des S-Zusatzes entsprechen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 332—334 (1960). Org. Res. Dept., Monsanto Chem. Co., St. Louis 77, Mo. (USA). K. Söllner

5. Toxikologische Analyse

Über die Dünnschichtchromatographie in der Toxikologie berichtet G. Machata[1]. Für das von E. Stahl[2] angegebene Verfahren benutzt Verf. zum Aufstreichen eine dünnflüssigere Masse: 30 g Gel + 60 ml Wasser. In einer Abbildung ist ein selbstgefertigtes Aufstreichgerät wiedergegeben. Für toxikologische und klinische Zwecke eignet sich für basische Stoffe, besonders Suchtgifte, Methanol als Laufmittel für Extrakte der sauren Ausschüttelung nach Stas-Otto dagegen Chloroform mit 15% Äther. In einer Abbildung sind die gut reproduzierbaren R_f-Werte verschiedener Pharmaca angegeben, und aus einer anderen ist der gute Trenneffekt der *Opiumalkaloide Morphin, Codein* und *Narcotin* ersichtlich. Neben der Möglichkeit, mit Milligramm-Mengen präparativ-quantitativ zu arbeiten, sind die übrigen bekannten Eigenschaften der Dünnschichtchromatographie für toxikologische Untersuchungen von Nutzen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 79—86. Univ. Wien (Österreich). — [2] Pharmazie **11**, 633 (1956); Chemiker-Ztg. **82**, 323 (1958); vgl. diese Z. **173**, 458 (1960).
E. Müller, Würzburg

Eine kritische Bearbeitung der Methoden zur Isolierung von Barbituraten (Bt) aus biologischem Material für forensische Zwecke und deren Identifizierung haben G. B. Carson und C. S. Smith[1] durchgeführt. Um zunächst die Einwirkung der Atmosphäre auf die Bt festzustellen, ließen sie Proben 60 Tage lang offen bei Raumtemperatur liegen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte vor und nach diesem Zeitraum mit dem Apparat von Fisher-Johns ergab in den meisten Fällen keine signifikante Veränderung der Schmelzpunkte. Bei Anwendung der bekannten Ausschüttel- und anderen Isolierungsmethoden für forensische Untersuchungen ist mit der Einwirkung von Säuren oder Alkalien sowie verschiedener Lösungsmittel zu rechnen, die ungünstige Einflüsse auf die zu extrahierenden Substanzen ausüben können. Ebenso kommen fermentative Einwirkungen des Organmaterials in Frage, in denen die Bt verteilt oder gelöst sind. In Modellversuchen unternahmen es Verff., diese Verhältnisse zu kopieren, indem sie Proben von Bt je 24 Std lang der Einwirkung von 20%iger Essigsäure, 5%iger Natronlauge und verschiedenen wäßrigen Salzlösungen unterwarfen und nach der anschließend erfolgten Isolierung Ausbeuten und Reinheitsgrad sowie Schmelzpunkte der zurückgewonnenen Bt untersuchten. Aus Tabellen im Original geht hervor, daß bei der Einwirkung wäßriger Lösungen von p_H 10 die geringsten Schädigungen der Stoffe festzustellen waren und daß die Gegenwart von Leberhomogenat keinen zusätzlichen nachteiligen Einfluß auf den Reinheitsgrad der wieder isolierten Bt ausübt. Wie aus den bisherigen Befunden hervorgeht, ist in verschiedenen Fällen mit Änderungen der Schmelzpunkte der zurückgewonnenen Bt zu rechnen, wodurch deren Identifizierung sehr erschwert werden kann. In solchen Fällen bieten ein eindeutiges Unterscheidungsmerkmal jedoch die Brechungsindices der Bt, die deren einwandfreie Identifizierung auch bei Veränderungen ihrer Schmelzpunkte gestatten.

[1] J. forensic Sci. **5**, 248—258 (1960). Dep. Physiol. Chem. Pharmacol., Ohio State Univ., Columbus, Ohio (USA). K. Söllner

Zur Erkennung unbekannter Aminoverbindungen beim toxikologischen Arbeiten muß man diese nach R. C. Gupta[1] in 5 Hauptklassen trennen. Diese sind: Neutrale, starke Säuren, schwache Säuren, Basen und Amphotere. Mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd* lassen sich Verbindungen, die eine oder mehrere Aminogruppen an einem aromatischen Ring enthalten, leicht nachweisen. Dazu wird Whatman-Filterpapier Nr. 1 10 sec mit einer 2%igen äthanolischen p-Dimethylaminobenzaldehydlösung getränkt und 5—10 min an der Luft getrocknet. Das in Streifen geschnittene Papier wird in brauner Flasche aufbewahrt. Eine Spur der aus den 5 Gruppen isolierten Substanz wird auf das Papier aufgetragen. Seitlich läßt man einen Tropfen Eisessig zufließen. Bei Gegenwart einer *an einen aromatischen Ring gebundenen Aminogruppe* entsteht sofort eine dunkelgelbe Färbung (Nachweisgrenze: 1—5 μg). Bei *substituierten Aminogruppen* wird etwas Substanz mit einem Tropfen 3 n Natronlauge erwärmt. Nach Abkühlen gibt man 1 Tr. Wasser zu und bringt einen Tropfen der Mischung auf das Papier. Mit Eisessig entsteht wieder die Gelbfärbung (Nachweisgrenze: 5—10 μg). Eine Liste geprüfter Präparate, die positiv reagieren, ist angegeben. Ebenso sind solche Aminoverbindungen vermerkt, die keine Reaktion geben, weil sie nicht die Voraussetzungen erfüllen.

[1] J. forensic Sci. **5**, 386—390 (1960). Attorney General's Laboratory, 8 Jarvis St., Toronto, Ont. (Canada). B. Rossmann

Papierchromatographischer Nachweis von Monoacetylmorphin und Acetylcodein. Weil Heroin (Diacetylmorphinhydrochlorid) bei unsachgemäßer Herstellung Monoacetalmorphin enthalten kann oder weil es bei falscher Aufbewahrung in dieses spalten kann und weil außerdem Acetylcodein als Verunreinigung in Heroin enthalten sein kann, gibt G. R. Nakamura[1], auch im Hinblick auf *Urinuntersuchungen bei Rauschgiftsüchtigen*, eine papierchromatographische Methode zu deren Erkennung an. Es werden die R_f-Werte in den Lösungsmitteln n-Butanol-Wasser-Eisessig (10:5:1), Isoamylalkohol-Wasser-Eisessig (10:5:1) und Isoamylalkohol-Wasser-Ammoniak (10:5:1) ermittelt. Sowohl α- *als auch* β-*Monoacetylmorphin* können *von Morphin und Codein* deutlich *getrennt* werden. Schwieriger ist die Erkennung von Acetylcodein, da dessen R_f-Wert dem von Heroin sehr nahe kommt. Wenn genügend Substanz zur Verfügung steht, können die Flecke eluiert und ultraviolett-spektrophotometrisch bestimmt werden. Auch hier ist es erforderlich, die Substanzen in verschiedenen Lösungen wie 95%igem Äthanol, 0,5 n Salzsäure oder 0,5 n Natronlauge zu untersuchen und die Maxima und Minima zu ermitteln. Tabellen darüber sind im Original angegeben. In untersuchten Heroinproben konnten keine Codeinverbindungen gefunden werden.

[1] J. forensic Sci. **5**, 259—265 (1960). U.S. Army Military Police Lab. San Francisco, Calif. (USA). B. Rossmann

---

Berichtigung

In dem Referat „*Zur Schnellbestimmung von Campher*" von J. Błaszkowicz, K. Roczniokova, St. Wańtuch und M. Bukała[1] soll das letzte Wort der Überschrift statt Campher *Camphen* heißen.

[1] Vgl. diese Z. **177**, 376 (1960).